

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001 年 11 月 8 日 (08.11.2001)

PCT

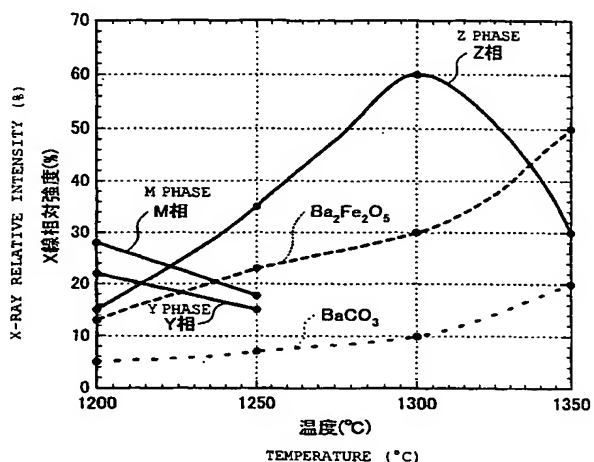
(10) 国際公開番号  
WO 01/84566 A1

- (51) 国際特許分類: H01F 1/34, C04B 35/26
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03699
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 27 日 (27.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-131271 2000 年 4 月 28 日 (28.04.2000) JP  
特願2001-030250 2001 年 2 月 6 日 (06.02.2001) JP  
特願2001-049276 2001 年 2 月 23 日 (23.02.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ティー  
デーケー株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP];  
〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo  
(JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 遠藤真視 (ENDO,  
Masami) [JP/JP]; 〒289-0124 千葉県香取郡下総町西  
大須賀 656 TDK 福綾寮 322 号 Chiba (JP). 中野敦之  
(NAKANO, Atsuyuki) [JP/JP]; 〒270-1505 千葉県印旛  
郡栄町竜角寺台四丁目4番9号 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大場 充, 外 (OBA, Mitsuru et al.); 〒107-  
0052 東京都港区赤坂五丁目4番11号 山口建設第2ビ  
ル6階 セリオ国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, NL).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: MAGNETIC FERRITE POWDER, MAGNETIC FERRITE SINTER, LAYERED FERRITE PART, AND PROCESS FOR PRODUCING LAYERED FERRITE PART

(54) 発明の名称: 磁性フェライト粉末、磁性フェライト焼結体、積層型フェライト部品および積層型フェライト部品の製造方法



(57) Abstract: A magnetic ferrite powder which comprises a hexagonal ferrite whose Z phase ( $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ , wherein M is one or more alkaline earth metals and Me is one or more of cobalt, nickel, manganese, zinc, magnesium, and copper) in X-ray diffractometry has a peak intensity ratio of 30% or higher, and which has a particle size distribution having a peak in the range of from 0.1 to 3  $\mu m$ .

(57) 要約:

X線回折において六方晶系フェライトのZ相 ( $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ : M=アルカリ土類金属の1種または2種以上、Me=Co, Ni, Mn, Zn, Mg およびCuのうち1種または2種以上) のピーク強度比が30%以上であり、粒度分布のピーク値が0.1~3  $\mu m$ の範囲にある磁性フェライト粉末を提供する。

WO 01/84566 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

- 1 -

## 明 細 書

磁性フェライト粉末、磁性フェライト焼結体、積層型フェライト部品および積層型フェライト部品の製造方法

5

## 技術分野

本発明は積層型チップビーズ、積層型インダクタなどの積層型チップフェライト部品、LC複合積層型部品を代表とする複合積層型部品に用いられる磁性フェライトおよび積層型フェライト部品に関するものである。

10

## 背景技術

積層型チップフェライト部品および複合積層型部品（本明細書中では積層型フェライト部品と総称する。）は、体積が小さいこと、信頼性が高いことなどから、各種電気機器に用いられている。この積層型フェライト部品は、通常、  
15 磁性フェライトからなる磁性層用のシートまたはペーストと内部電極用のペーストとを厚膜積層技術によって積層一体化した後、焼成し、得られた焼結体表面に外部電極用のペーストを印刷または転写した後に焼き付けて製造される。なお、積層一体化した後に焼成することを同時焼成と呼んでいる。内部電極用の材料としてはその低抵抗率からAgまたはAg合金が用いられているため、  
20 磁性層を構成する磁性フェライト材料としては、同時焼成が可能、換言すればAgまたはAg合金の融点以下の温度で焼成ができることが絶対条件となる。したがって、高密度、高特性の積層型フェライト部品を得るためには、AgまたはAg合金の融点以下の低温で磁性フェライトを焼成できるかが鍵となる。

AgまたはAg合金の融点以下の低温で焼成できる磁性フェライトとしてNiCuZn  
25 iCuZnフェライトが知られている。つまり、微粉碎によって比表面積を6m<sup>2</sup>/g程度以上とした原料粉末を用いたNiCuZnフェライトは、Agの融点（961.93℃）以下で焼成できるため、積層型フェライト部品に広く用いられている。

近年、クロック周波数の高周波化に伴い六方晶系フェライトが注目をあびている。六方晶系フェライトには、M型、U型、W型、X型、Y型およびZ型の6種類があり、これらはMn系やNi系などの立方晶系フェライトと異なった特徴を有している。この中でZ型は $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ の一般式を有している。

5     ここで、Mはアルカリ土類金属、Meは2価の金属イオンである。Z型の六方晶系フェライトの中でもコバルト金属イオンを含有したZ型の六方晶系フェライトは、異方性が大きいためにスピネル型酸化物磁性材料より高周波領域まで高透磁率を有することが可能である。このコバルト金属イオンを含有したZ型の六方晶系フェライトは、 $Co_2Z$ と呼ばれている。

10     Z型の六方晶系フェライトが優れた高周波特性を有することは以前から知られていたが、いくつかの問題点を有するために実用化には未だ到っていない。つまり、Z相生成に到るまでにM、W、Y相が出現し、この異相の生成により透磁率が低下するのである。また、Z型の六方晶系フェライト焼結体は焼結体密度が低いことも指摘されている。焼結体密度が低いと、表面実装部品として  
15     用いられる場合の機械的強度が問題となる。また、焼結体密度と透磁率は密接な関係があり、焼結体密度が低いと透磁率自体も低くなり、本来の磁気特性を発揮することができない。

焼結体密度を上げ、かつ高周波領域においても透磁率の減少が抑制された六方晶系フェライト材料が特開平9-110432号公報に開示されている。特  
20     開平9-110432号公報に開示された六方晶系フェライト材料は、 $SiO_2$ 、 $CaO$ を所定量添加する点に特徴がある。ところが、特開平9-110432号公報に開示された六方晶系フェライト材料は、 $1150 \sim 1350^\circ C$ で焼成がなされることを前提にしている。したがって、同時焼成することができず、積層型フェライト部品への適用は困難である。

25     六方晶系フェライト材料の低温焼結への対応の特開平9-167703号公報が提案している。具体的には、 $(Ba, Sr, Pb)_3(Co_{1-x}Cu_x)_2Fe_{24}O_{41}$ の組成、つまり、アルカリ土類金属の一部をPbで置換し、かつCoの一部をCuで置換することにより低温度で緻密化が可能であることを指摘し



ている。ところが、特開平 9-167703 号公報により得られた六方晶系フェライト材料は、M 相、Y 相、W 相、X 相および U 相を主相とするものであり、高周波帯域まで高透磁率である Z 相を主相とする六方晶系フェライト材料を得るに到っていない。

- 5      以上の通りであり、低温焼成可能でかつ Z 相を主相とする六方晶系フェライト材料はこれまで得られていない。そこで本発明は、低温焼成可能なために積層型フェライト部品への適用ができ、かつ Z 相を主相とする六方晶系フェライト材料、およびそれを用いた積層型フェライト部品の提供を課題とする。

## 10    発明の開示

- 従来、ギガ帯域で利用できる Z 型の六方晶系フェライトは 1250～1350℃の高温焼成を行わなければ磁気特性が得られないため、内部電極用の材料を構成する Ag の融点以下では焼成することができない。したがって、Ag との同時焼成が必要な積層型チップフェライト部品を Z 型の六方晶系フェライト  
15    を用いて得ることができなかった。また、低温焼成が可能な六方晶系フェライト材料の提案はあるものの、それは Z 相を主相とするものではなかった。以上に対して本発明者は、仮焼き温度、焼成前の粉末の粒度分布、粉体比表面積、主組成に対する添加物について検討を行い、前記課題を解決した。

- したがって本発明は、X 線回折において六方晶系フェライトの Z 相 ( $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$  : M=アルカリ土類金属の 1 種または 2 種以上、Me=Co, Ni, Mn, Zn, Mg および Cu のうち 1 種または 2 種以上) のピーク強度比  
20    が 30% 以上であり、粒度分布のピーク値が 0.1～3 μm の範囲にあることを特徴とする磁性フェライト粉末を提供する。

- 本発明の磁性フェライト粉末は、硼珪酸ガラス、硼珪酸亜鉛ガラス、 $Bi_2O_3$  系ガラス、CuO および  $Bi_2O_3$  のうち 1 種または 2 種以上を 0.5～20 wt % 添加することができる。この中で、CuO および  $Bi_2O_3$  を合計で 0.5～20 wt % 添加した場合、また  $Bi_2O_3$  系ガラスおよび CuO を合計で 1～20 wt % 添加するのが望ましく、特に  $Bi_2O_3$  系ガラスを 3～7 wt % およ

びCuOを3～7wt%添加するのが望ましい。

また本発明では、 $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ で示されるZ相（ただし、 $M=Ba$ 、 $Me=Co, Ni, Mn, Zn, Mg$ およびCuのうち1種または2種以上）が主相をなし、粉体比表面積が $5\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする磁性フェライト粉末が提供される。本発明の磁性フェライト粉末においてBaの一部をSrで置換することにより、高周波特性に優れた磁性フェライト粉末を得ることができ、しかも従来の仮焼き温度よりも低い温度で仮焼きを行うことが可能となる。

また、本発明では、 $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ で示されるZ相（ただし、 $M=Ba$ 、 $Me=Co, Ni, Mn, Zn, Mg$ およびCuのうち1種または2種以上）が主相をなし、CuOおよび $Bi_2O_3$ を合計で0.5～20wt%含み、CuOは主に結晶粒内に存在し、 $Bi_2O_3$ は主に結晶粒界に存在することを特徴とする磁性フェライト焼結体が提供される。この焼結体では、CuOおよび $Bi_2O_3$ が960℃以下の焼成に対して有効に機能する。また、本発明の磁性フェライト焼結体において、Baの一部をSrで置換することができる。

さらに本発明は、 $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ で示されるZ相（ただし、 $M=Ba$ 、 $Me=Co, Ni, Mn, Zn, Mg$ およびCuのうち1種または2種以上）が主相をなし、 $Bi_2O_3$ 系ガラスおよびCuOを合計で1～20wt%添加したことを特徴とする磁性フェライト焼結体が提供される。

さらに本発明は、磁性フェライト層と内部電極とが交互に積層されるとともに、前記内部電極と電氣的に接続された外部電極とを有する積層型フェライト部品であって、前記磁性フェライト層はX線回折において六方晶系フェライトのZ相（ $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ ： $M=$ アルカリ土類金属の1種または2種以上、 $Me=Co, Ni, Mn, Zn, Mg$ およびCuのうち1種または2種以上）が主相をなし、その平均結晶粒径が $1\sim 5\mu\text{m}$ である磁性フェライト焼結体から構成され、前記内部電極はAgまたはAg合金から構成されることを特徴とする積層型フェライト部品を提供する。

本発明の積層型フェライト部品は、前記磁性フェライト層と前記内部電極層

が同時に焼成されたものであり、かつ前記磁性フェライト層の密度が  $5 \text{ g/cm}^3$  以上とすることができる。さらに本発明の積層型フェライト部品は、前記磁性フェライト層が  $\text{CuO}$  および  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を合計で  $0.5 \sim 20 \text{ wt\%}$  を含み、 $\text{CuO}$  は主に結晶粒内に存在し、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  は主に結晶粒界に存在するのが望ましい。さらにまた本発明の積層型フェライト部品は、前記磁性フェライト層が  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスおよび  $\text{CuO}$  を合計で  $1 \sim 20 \text{ wt\%}$  を含むのが望ましい。

以上の本発明積層型フェライト部品は、以下の本発明積層型フェライト部品の製造方法により得ることができる。すなわち、磁性フェライト層と内部電極とが積層された積層型フェライト部品の製造方法であって、磁性フェライトの原料粉末を混合する工程と、混合された原料粉末を  $1200^\circ\text{C}$  以上の温度範囲で仮焼きする工程と、得られた仮焼き体を粒度分布のピーク値が  $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$  の範囲となるように粉砕する工程と、得られた粉砕粉末とを用いて磁性層形成用のシートまたはペーストを得る工程と、前記シートまたはペーストと内部電極用の材料を交互に積層して積層成形体を得る工程と、前記積層成形体を  $960^\circ\text{C}$  以下の温度で焼成する工程と、を有し、前記磁性フェライト相が、X線回折において六方晶系フェライトのZ相 ( $\text{M}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ :  $\text{M}$ =アルカリ土類金属の1種または2種以上、 $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}$  および  $\text{Cu}$  のうち1種または2種以上) が主相をなす磁性フェライト焼結体からなることを特徴とする積層型フェライト部品の製造方法である。本発明方法において、前記各原料粉末の粉体比表面積が  $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、また、前記粉砕粉末の粉体比表面積が  $8 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲であることが望ましい。

#### 図面の簡単な説明

第1図は相変化に及ぼす仮焼き温度の影響を示すグラフ、第2図は試料No. 1、2および5の熱収縮曲線を示すグラフ、第3図は試料No. 2、3および4の粒度分布を示すグラフ、第4図は試料No. 2、3および4の熱収縮曲線を示すグラフ、第5図は試料No. 2のX線回折パターン、第6図は試料No. 2による焼結体の粒界近傍のTEM-EDX解析結果を示すグラフ、第7図は試料

No. 1、2 および 5 の  $\mu'$  および  $\mu''$  の周波数特性を示すグラフ、第 8 図は資料 No. 2 および 5 によるチップのインピーダンスの周波数特性を示すグラフ、第 9 図は NiO 置換材料の  $\mu'$  および  $\mu''$  の周波数特性を示すグラフ、第 10 図は MnO 置換材料の  $\mu'$  および  $\mu''$  の周波数特性を示すグラフ、第 11 図は ZnO 置換材料の  $\mu'$  および  $\mu''$  の周波数特性を示すグラフ、第 12 図は MgO 置換材料の  $\mu'$  および  $\mu''$  の周波数特性を示すグラフ、第 13 図は実施例 3 における X 線回折パターン、第 14 図は試料 No. 23 の X 線回折パターン、第 15 図は CuO 置換材料の  $\mu'$  および  $\mu''$  の周波数特性を示すグラフ、第 16 図は試料 No. 31 の X 線回折パターン、第 17 図は SrCO<sub>3</sub> 置換量と  $\mu'$  の関係を  
10 示すグラフ、第 18 図は SrCO<sub>3</sub> 置換材料の  $\mu'$  および  $\mu''$  の周波数特性を示すグラフ、第 19 図は実施例 6 で測定した熱収縮曲線を示すグラフ、第 20 図は実施例 8 で測定した熱収縮曲線を示すグラフ、第 21 図は試料 No. 56、57～59 の  $\mu'$  および  $\mu''$  の周波数特性を示すグラフ、第 22 図は試料 No. 56、60～62 の  $\mu'$  および  $\mu''$  の周波数特性を示すグラフ、第 23 図  
15 は試料 No. 56、63～65 の  $\mu'$  および  $\mu''$  の周波数特性を示すグラフ、第 24 図は試料 No. 56、57～59 のクロスポイントを示すグラフ、第 25 図は試料 No. 56、60～62 のクロスポイントを示すグラフ、第 26 図は試料 No. 56、63～65 のクロスポイントを示すグラフ、第 27 図は Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスを添加した場合の焼結組織の概念図、第 28 図は Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスを  
20 構成する各物質を個別に添加した場合の焼結組織の概念図、第 29 図は積層型チップビーズの一例を示す概略断面図、第 30 図は第 29 図に示される積層型チップビーズの平面部分断面図、第 31 図は LC 複合積層型部品の一例を示す概略断面図、第 32 図は実施例 1 に用いたフェライト材料の配合組成を示す図表、第 33 図は実施例 1 に用いたフェライト材料の配合組成を示す図表、第 34 図は実施例 1 に用いた各種原料粉末の比表面積を示す図表、第 35 図は実施  
25 例 2 の評価結果を示す図表、第 36 図は実施例 3 に用いたフェライト材料の配合組成を示す図表、第 37 図は実施例 4 で用いたフェライト材料の配合組成を示す図表、第 38 図は実施例 4 の各種評価結果を示す図表、第 39 図は実施例

5 5 で用いたフェライト材料の配合組成を示す図表、第 4 0 図は実施例 5 の各種評価結果を示す図表、第 4 1 図は実施例 6 で用いたフェライト材料の配合組成を示す図表、第 4 2 図は実施例 6 で用いた硼珪酸亜鉛ガラスの組成を示す図表、第 4 3 図は実施例 7 で用いたフェライト材料の配合組成を示す図表、第 4 4 図は実施例 7 で用いた助剤 A ～ C および硼珪酸亜鉛ガラスの組成を示す図表、第 4 5 図は実施例 7 の各種評価結果を示す図表、第 4 6 図は実施例 7 における比抵抗の評価結果を示す図表、第 4 7 図は実施例 8 で用いたフェライト材料の配合組成を示す図表、第 4 8 図は実施例 8 の各種評価結果を示す図表、第 4 9 図は実施例 9 で行った誘電率の測定結果を示す図表である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態について説明する。

本発明において、 $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$  で示される Z 相のピーク強度比が 30 % 以上であり、主相を構成する。Z 相のピーク強度比は高いほど望ましいが、  
15 現在の製造技術では 80 % 程度が限界である。

本発明の磁性フェライト粉末および焼結体を得るための原料粉末として、 $Fe_2O_3$  粉末、ならびに M および Me については酸化物または炭酸塩粉末を用意する。M は Ba, Sr 等のアルカリ土類金属であり、特に Ba が望ましい。M として Ba を選択する場合には、 $BaCO_3$  粉末として添加することが望ましい。  
20 ただし、後述の実施例に示す通り、Ba の一部を Sr で置換することができる。  
ここで、 $Ba^{2+}$  のイオン半径は 0.136 nm、一方  $Sr^{2+}$  のイオン半径は 0.116 nm と、両者のイオン半径は大きく相違している。よって、Ba の一部を Sr で置換することにより、異方性が増大し、周波数帯域を拡大することができる。Ba の一部を Sr で置換する際には、置換量を 5 ～ 80 % とすることができ、望ましい置換量は 20 ～ 35 % である。この範囲で置換を行うことにより、より高い透磁率を得ることができるとともに、周波数帯域が高周波側にシフトするという効果を奏する。また、本発明者は、Ba を Sr で置換することにより、融点が低下することを知見した。Ba を Sr で 20 % 以上置換す

25

ると、仮焼き温度をおよそ50℃低くすることが可能となる。これにより、仮焼き後の粉碎工程において、得られた仮焼き体を所望の粒度分布とすることが容易となり、量産化に寄与することとなる。

また、MeはCo, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2  
5 種以上であり、特にCoが望ましい。ただし、後述の実施例に示す通り、Coの一部を、Ni, Mn, Zn, Mg, Cuの1種以上で置換すると $\mu''$ が高周波側にシフトするという効果を得ることができる。また、Coの一部を、Coとイオン半径が近いCuで置換した場合には、Cuの置換量の増加に伴って透磁率が高周波側にシフトするとともに、ギガ帯域でのノイズ吸収に優れた効果を奏する。MeはCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, MnO, ZnO, MgOおよびCuO粉末として添加することができる。ただし、これは例示であり、他の形態での添加を排除するものではない。

本発明において、組成は目的に応じ選択すればよいが、特に高周波数特性に優れた透磁率を得るためには、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が65～75mol%、BaCO<sub>3</sub>が1  
15 7～27mol%（またはBaCO<sub>3</sub>とSrCO<sub>3</sub>の合計が17～27mol%）、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, MnO, ZnO, MgOおよびCuOの1種または2種以上が5～15mol%の配合組成とすることが望ましい。より望ましくは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が67～70mol%、BaCO<sub>3</sub>等が18～20mol%、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等が7～12mol%である。

20 磁性フェライトの磁気特性は組成依存性が非常に強く、上記の範囲を外れた領域では、透磁率や品質係数Qが低く不十分なものとなる。具体的には、例えば、上記に示す組成範囲からはずれると目標としている磁性フェライトを生成することができず、周波数特性の優れた高い透磁率を得ることができない。

本発明の磁性フェライト粉末において、その平均粒度分布（本明細書中では、  
25 単に粒度分布という）のピーク値は0.1～3μmの範囲とする。粒度分布が3μmを超えると、同時焼成が困難となるからである。しかし、0.1μm未満となると、本発明の積層型フェライト部品を得るために必要なペースト塗料やシート塗料化が困難になる。つまり、塗料がゲル化してしまうのである。望

ましい粒度分布のピーク値は、 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、さらに望ましい粒度分布のピーク値は $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。

本発明の磁性フェライトは仮焼き温度によって生成相が決定されることから、仮焼きの温度は特に重要となってくる。つまり、Z相のピーク強度比を30%  
5 以上、あるいはZ相を主相とするためには、仮焼きを $1200^\circ\text{C}$ 以上の高温で行う必要がある。しかしながら、高温での仮焼きを行うと粒子が固くなり後の粉碎工程が長時間かかり組成ずれ等がおこってくるため細心の注意が必要となる。また、 $1350^\circ\text{C}$ を超える温度範囲で仮焼きをしてもZ相が生成しなくなり優れた透磁率の周波数特性を得ることができない。したがって、望ましい仮  
10 焼き温度は $1250 \sim 1330^\circ\text{C}$ である。ただし、上述の通りBaをSrで20%以上置換すると、融点が下がるため、この場合の望ましい仮焼き温度は $1230 \sim 1280^\circ\text{C}$ である。

また、MeとしてCuおよびCoを選択し、その合計量を $5 \sim 15 \text{mol}\%$ とした場合には、Cuの低温焼成効果により $1250^\circ\text{C}$ 近辺でZ相のピーク強度比が30%以上となる。よってこの場合にも、望ましい仮焼き温度は $1230 \sim 1280^\circ\text{C}$ であるといえる。

仮焼きの時間は特に限定されず、組成、仮焼き温度に応じて適宜定めればよいが、 $0.1 \sim 5$ 時間程度で十分である。

同時焼成、つまり低温焼成化のために、添加物成分として硼珪酸ガラス、硼  
20 珪酸亜鉛ガラス、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラス、CuO、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ のうち1種類以上を $0.5 \sim 20 \text{wt}\%$ 添加することが重要である。このなかでもCuOおよび $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を複合添加することが有効であり、その際の添加量は、 $1 \sim 10 \text{wt}\%$ 、さらには $3 \sim 8 \text{wt}\%$ とすることが望ましい。CuOおよび $\text{Bi}_2\text{O}_3$ はともに低温焼成化に有効であるが、焼結体内において、前者は主に結晶粒内に存在し、後  
25 者は主に結晶粒界に存在する。ここで、MeとしてCuを選択する際にも、CuOを用いることができるが、MeとしてのCuOは仮焼き前に添加されるのに対し、低温焼成化のために添加物成分として添加されるCuOは仮焼き後に添加される。

また  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスが本発明にとって望ましい添加物となる。本発明者は、主組成に対する添加物について様々な検討を行い、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスを添加することにより加熱した際の収縮率が向上すること、すなわち  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスが低温焼成に有効に寄与することを知見した。ここで収縮率とは焼成のしやすさの目安となるもので、同一の温度において収縮率が高いほど焼成しやすいとみなすことができる。また本発明者は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスが低温焼成に有効であるのみならず、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスを添加した場合には複素透磁率の虚数部分  $\mu''$  (以下、適宜「 $\mu''$ 」という。) が高周波域側にシフトすることを知見した。よって、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスによれば、高周波特性に優れかつ低温焼成可能な磁性フェライトを得ることができる。

なお、本発明において  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスとは、ガラス成分中に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を 20～90 wt % 含むガラスをいう。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスの望ましい添加量は 0.5～12 wt % である。この範囲で  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスを添加した場合には、焼成のしやすさの目安となる収縮率が向上するため、焼成温度の低減を図ることができる。

本発明の磁性フェライト材料において、焼結助剤として  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスと  $\text{CuO}$  を複合添加した場合には、特に同時焼成に有効である。具体的には、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスおよび  $\text{CuO}$  を合計で 1～20 wt % 添加すればよい。 $\text{CuO}$  の低温焼成効果は既知であるが、焼結助剤として  $\text{CuO}$  を単独で添加した場合には磁気特性を低下させる場合がある。ところが、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスおよび  $\text{CuO}$  を複合添加することによって、所定の磁気特性を維持しつつ低温焼成可能な磁性フェライトを得ることができる。特に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスおよび  $\text{CuO}$  を合計で 3～15 wt % 添加した場合には、焼成のしやすさの目安となる収縮率が向上する。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスを 3～7 wt % および  $\text{CuO}$  を 3～7 wt % 添加した場合には、 $\mu''$  が高周波域側にシフトするため、高周波特性に優れた磁性フェライトを得ることができる。

第 29 図は本発明の積層型チップフェライト部品の一実施形態である積層型チップビーズの一例を示す概略断面図であり、第 30 図は平面部分断面図であ



る。この積層型チップビーズは印刷積層工法を用いて製造されたものである。他の製造方法としてシート積層工法もある。第29図および第30図において、積層型チップビーズ1は、磁性フェライト層2と内部電極3とが交互に積層一体化された多層構造のチップ体4を有し、このチップ体4の端部には、内部電極3と電氣的に導通する外部電極5、5が設けられている。

積層型チップビーズ1を構成する磁性フェライト層2は、本発明の六方晶フェライト焼結体で構成される。すなわち、本発明の磁性フェライト粉末をエチルセルロース等のバインダとテルピネオール、ブチルカルビトール等の溶剤とともに混練して得た磁性フェライト層2用ペーストと内部電極3用ペーストと交互に印刷積層した後、焼成して形成することができる。

この磁性フェライト層用ペースト中のバインダおよび溶剤の含有量には制限はなく、例えば、バインダの含有量は1～10重量%、溶剤の含有量は10～50重量%程度の範囲で設定することができる。また、ペースト中には、必要に応じて分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等を10重量%以下の範囲で含有させることができる。

また、磁性フェライト層2は、磁性フェライト層用シートを用いて形成することもできる。すなわち、本発明の磁性フェライト粉末を、ポリビニルブチラールやアクリルを主成分としたバインダとトルエン、キシレン、エチルアルコール等の溶媒とともにボールミル中で混練して得たスラリーを、ポリエステルフィルム等の上にドクターブレード法等で塗布、乾燥して磁性フェライト層用シートを得る。この磁性フェライト層用シートを、内部電極用ペーストと交互に積層した後、焼成する。なお、磁性フェライト層用シート中のバインダの含有量には制限はなく、例えば、1～20重量%程度の範囲で設定することができる。また、磁性フェライト層用シート中には、必要に応じて分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等を10重量%以下の範囲で含有させることができる。

積層型チップビーズ1を構成する内部電極3は、インダクタとして実用的な品質係数Qを得るために抵抗率の小さいAgを主体とした導電材を用いて形成する。内部電極3は、各層が長円形状であり、隣接する内部電極3の各層は、

スパイラル状に導通が確保されているので、内部電極 3 は閉磁路コイル (巻線パターン) を構成し、その両端に外部電極 5, 5 が接続されている。

積層型チップビーズ 1 のチップ体 4 の外形や寸法には特に制限はなく、用途に応じて適宜設定することができ、通常、外形をほぼ直方体形状とし、寸法は

5 1.0 ~ 4.5 mm × 0.5 ~ 3.2 mm × 0.6 ~ 1.9 mm 程度とすることができる。また、磁性フェライト層 2 の電極間厚みおよびベース厚みには特に制限はなく、電極間厚み (内部電極 3, 3 の間隔) は 10 ~ 100  $\mu$ m、ベース厚みは 250 ~ 500  $\mu$ m 程度で設定することができる。さらに、内部電極 3 の厚みは、通常、5 ~ 30  $\mu$ m の範囲で設定でき、巻線パターンのピッチ

10 は 10 ~ 100  $\mu$ m 程度、巻数は 1.5 ~ 20.5 ターン程度とすることができる。

磁性フェライト層用ペーストあるいはシートと内部電極用ペーストとを交互に印刷積層した後の焼成時の温度は、800 ~ 960℃、好ましくは 850 ~ 930℃ とする。焼成温度が 800℃ 未満であると焼成不足となり、一方、9

15 60℃ を超えると内部電極材料である Ag が磁性フェライト層 2 中に拡散して、電磁気特性を著しく低下させることがある。また、焼成時間は 0.05 ~ 5 時間、好ましくは 0.1 ~ 3 時間の範囲で設定することができる。本発明ではこのような低温で焼成されるため、磁性フェライト層 2 の結晶粒径は平均で 1 ~ 5  $\mu$ m と微細である。

20 第 31 図は、本発明の LC 複合積層型部品の一実施形態である LC 複合部品の一例を示す概略断面図である。第 31 図において、LC 複合部品 11 は、チップコンデンサ部 12 とチップフェライト部 13 とを一体化したものであり、この端部には外部電極 15 が設けられている。チップコンデンサ部 12 は、セラミック誘電体層 21 と内部電極 22 とが交互に積層一体化された多層構造を

25 有する。

セラミック誘電体層 21 としては特に制限はなく、種々の誘電体材料を用いることができ、焼成温度が低い酸化チタン系誘電体が好ましい。また、チタン酸系複合酸化物、ジルコン酸系複合酸化物、あるいは、これらの混合物を使用

することもできる。さらに、焼成温度を下げるために、硼珪酸ガラス等の各種ガラスが含有されてもよい。

また内部電極 2 2 は、抵抗率の小さい Ag を主体とした導電材を用いて形成されており、内部電極 2 2 の各層は、交互に別の外部電極に接続されている。

- 5      チップフェライト部 1 3 は、積層型チップインダクタであり、フェライト磁性層 3 2 と内部電極 3 3 とが交互に積層一体化された多層構造のチップ体である。フェライト磁性層 3 2 は、本発明の磁性フェライトで構成されたものである。すなわち、本発明の磁性フェライト粉末を、エチルセルロース等のバインダとテルピネオール、ブチルカルビトール等の溶剤とともに混練して得たフェ
- 10      ライト磁性層 3 2 用ペーストを、内部電極 3 3 用ペーストと交互に印刷積層した後、焼成して形成することができる。あるいは、本発明の磁性フェライト粉末を、ポリビニルブチラールやアクリルを主成分としたバインダ中とトルエン、キシレン等の溶媒とともにボールミル中で混練してスラリーを作成し、このス
- 15      ラリーをポリエステルフィルム等の上にドクターブレード法等で塗布し乾燥して得たフェライト磁性層用シートを、内部電極用ペーストと交互に積層した後、焼成して形成することができる。

また、内部電極 3 3 はスパイラル状に導通が確保されて閉磁路コイル (巻線パターン) を構成し、その両端は外部電極 1 5 に接続されている。この内部電極 3 3 は、抵抗率の小さい Ag を主体とした導電材を用いて形成される。

- 20      チップフェライト部 1 3 のフェライト磁性層 3 2 の電極間厚みおよびベース厚みには特に制限はなく、電極間厚み (内部電極 3 3, 3 3 の間隔) は 10 ~ 100  $\mu\text{m}$ 、ベース厚みは 10 ~ 500  $\mu\text{m}$  程度で設定することができる。さらに、内部電極 3 3 の厚みは、通常、5 ~ 30  $\mu\text{m}$  の範囲で設定でき、巻線パターンのピッチは 10 ~ 400  $\mu\text{m}$  程度、巻数は 1.5 ~ 50.5 ターン程度と
- 25      することができる。

本発明の LC 複合部品 1 1 の外形や寸法には特に制限はなく、用途に応じて適宜設定することができ、通常、外形はほぼ直方体形状とし、寸法は 1.6 ~ 10.0 mm × 0.8 ~ 15.0 mm × 1.0 ~ 5.0 mm 程度とすることが

できる。

次に、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

(実施例 1)

第 3 2 図および第 3 3 図に示す組成になるように原料粉末を配合した後に、  
5 仮焼きおよび粉碎を行った。なお、第 3 2 図は六方晶系フェライト、第 3 3 図  
は  $\text{NiCuZn}$  フェライトである。配合、仮焼きおよび粉碎の条件は以下の通り  
である。また、各原料粉末の比表面積を第 3 4 図に示すが、各原料粉末の比  
表面積は  $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である。

配合及び粉碎用ポット: ステンレスボールミルポット使用 (試料 No. 2 ~ 4  
10 は粉碎時ポリポット)

配合及び粉碎用メディア: スチールボール使用 (試料 No. 2 は粉碎時  $\text{ZrO}_2$   
ボール)

配合時間: 16 時間

仮焼成条件: 試料 No. 1, 3, 4 =  $1300^\circ\text{C} \times 2$  時間

15 試料 No. 2 =  $1200^\circ\text{C}$ 、 $1250^\circ\text{C}$ 、 $1300^\circ\text{C}$ 、 $1350^\circ\text{C}$   
 $\times 2$  時間

試料 No. 5 =  $750^\circ\text{C} \times 10$  時間

粉碎時間: 90 時間

試料 No. 2 の粉碎粉末について、X 線回折法により相の同定を行い、同定さ  
20 れた相の X 線ピーク強度比を求めた。その結果を第 1 図に示す。なお、X 線ピ  
ーク強度比は、同定された相についての回折線の最高ピーク強度の和に対する  
各相の最高ピーク強度の比として定義される。また、X 線回折の条件は以下の  
通りである。

X 線発生装置: 3 kW、管電圧: 45 kV、管電流: 40 mA

25 サンプリング幅:  $0.02^\circ$ 、走査速度:  $4.00^\circ/\text{min}$

発散スリット:  $1.00^\circ$ 、散乱スリット:  $1.00^\circ$

受光スリット: 0.30 mm

第 1 図に示すように、仮焼き温度が  $1200^\circ\text{C}$  では、M 相、Y 相、Z 相、B

$a_2Fe_2O_5$ 相 (Baフェライト相) 及び  $BaCO_3$ 相が同定された。この仮焼き温度において、最もピーク強度比が高いのはM相である。仮焼き温度が1250℃では、やはり、M相、Y相、Z相、Baフェライト相及び  $BaCO_3$ 相の5つの相が同定されたが、Z相のピーク強度比が35%と最も高く、Z相が主相をなしていることがわかる。仮焼き温度1200～1250℃の間の各相の挙動を見ると、Z相が主相、つまりZ相のピーク強度比が他の相のピーク強度比よりも大きくなるためには1220℃以上の温度で仮焼きする必要がある。また、Z相のピーク強度比を30%以上とするためには、1240℃以上の温度で仮焼きする必要がある。仮焼き温度が1300℃になると、同定された相はZ相、Baフェライト相及び  $BaCO_3$ 相の3相となり、Z相のピーク強度比は60%に達している。仮焼き温度が1330℃を超えるとZ相のピーク強度比が低下し、Baフェライト相のピーク強度比が最も高くなる。以上より、Z相を主相とするためには、仮焼き温度は望ましくは1220℃以上、さらに望ましくは1250℃以上であり、かつ1330℃以下、望ましくは1320℃以下とすべきである。

仮焼き後の試料No. 1、2および5の粉碎粉末を用いて所定温度まで加熱した際の収縮率 ( $\Delta L/L$ ) を測定した。この収縮率は、焼成のしやすさの目安となるもので、同一の温度において収縮率が高いほど焼成しやすいとみなすことができる。結果を第2図に示す。なお、第2図中の線図を加熱収縮曲線と呼ぶ。第2図に示すように、試料No. 2は、試料No. 5、つまり従来から低温焼成が可能とされていたNiCuZnフェライトよりも同一温度での収縮率が高い。したがって、試料No. 2の粉末であれば、Agとの同時焼成が十分可能であることがわかる。試料No. 2と試料No. 1の相違は、前者がCuOおよび  $Bi_2O_3$ を添加している点である。したがって、このCuOおよび  $Bi_2O_3$ が収縮率の向上、つまり低温焼結を可能にするために有効であることがわかる。

第3図に試料No. 2～4の粉碎粉末の粒度分布を示す。なお、試料No. 2、3、4は第32図に示すように組成は同一である。粒度分布のピーク値は、試

料No. 2が $1.0\mu\text{m}$ 、試料No. 3が $1.65\mu\text{m}$ 、試料No. 4が $3.3\mu\text{m}$ である。試料No. 3および4についても上記と同様に所定温度まで加熱した際の収縮率( $\Delta L/L$ )を測定した。その結果を、試料No. 2の結果とともに第4図に示すが、試料No. 2、3、4の順で同一温度での収縮率が大きいことがわかる。つまり、第3図および第4図より、粉碎粉末の粒度分布のピーク値が小さいほど低温焼結にとって望ましいことがわかる。もっとも、粒度分布のピーク値が小さすぎると、粉末の比表面積が大きくなり、積層型フェライト部品を得るためのペーストやシートを得ることが困難となる。したがって、本発明では粒度分布のピーク値を $0.1\sim 3\mu\text{m}$ の範囲とすることを提案する。

10 試料No. 2の粉末について、 $910^\circ\text{C}$ で2時間焼成した後にX線回折パターンを測定した。その結果を第5図に示す。第5図において、Z相、Y相およびBaフェライト相が同定された。第5図に示す通り、Z相の最高ピーク強度が最も大きく、Z相が主相をなしていることがわかる。また、各相の最高ピーク強度からZ相のピーク強度比を算出したところ $41.93\%$ であった。

15 CuOおよび $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の焼結体内における存在位置を確認するため、粒界近傍部をTEM-EDXにより解析した。その結果を第6図に示すが、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ は粒界に存在し、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加により液相焼結がなされている。一方、CuOの濃度は粒界よりも粒内のほうが高く、CuOは $\text{Co}_3\text{O}_4$ サイトに取込まれていると推測される。CuOは低融点酸化物であり、低温焼成に寄与する。つまり、CuOおよび $\text{Bi}_2\text{O}_3$ はいずれも低温焼成に寄与するが、それぞれ低温焼成に寄与する機構が異なることから、両者を複合して添加することが望ましい。

また、焼結体の平均結晶粒径を測定したところ、 $1\sim 5\mu\text{m}$ の範囲であった。本発明による焼結体は、 $910^\circ\text{C}$ という低温で焼結されているため、結晶粒径が微細である。

25 試料No. 1、2および5の粉碎粉末を用いて作成したトロイダルコアを同軸管サンプルホルダーに挿入し高周波数帯域( $1\text{MHz}\sim 1.8\text{GHz}$ )における複素透磁率( $\mu'$ 、 $\mu''$ )をインピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード(株)製)を用いて測定した。なお、トロイダルコアは、 $930^\circ\text{C}$ 、2時間の

焼成により作成した。結果を第7図に示す。なお、第7図中、 $1 - \mu'$ との表示は試料No. 1の複素透磁率の実数部分、 $1 - \mu''$ との表示は試料No. 1の複素透磁率の虚数部分を意味し、他も同様である。試料No. 2によるトロイダルコアは $\mu'$ の平坦部が試料No. 1および5よりも高周波帯域まで伸びており、より高周波帯域での使用が可能であることを示唆している。

試料No. 2および5の粉末100重量部に対して、エチルセルロース2.5重量部、テルピネオール40重量部を加え、3本ロールにて混練して磁性フェライト層用ペーストを調製した。一方、平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ のAg100重量部に対して、エチルセルロース2.5重量部、テルピネオール40重量部を加え、3本ロールにて混練して、内部電極用ペーストを調製した。このような磁性フェライト層用ペーストと内部電極用ペーストを交互に印刷積層した後、 $910^\circ\text{C}$ で2時間の焼成を行って第29図および第30図に示すような1608タイプの積層型チップビーズ1を得た。この積層型チップビーズ1の寸法は $1.6 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ であり、巻数は2.5ターンとした。次いで、この積層型チップビーズ1の端部に外部電極5を約 $600^\circ\text{C}$ で焼き付けて形成した。

この2つの積層型チップビーズ1について、測定周波数 $1 \text{ MHz} \sim 1.8 \text{ GHz}$ でネットワークインピーダンスアナライザ(ヒューレットパッカード(株)製)を用いてインピーダンス $Z$ を測定した。結果を第8図に示す。第8図より、本発明の試料No. 2は比較例の試料No. 5と比較するとインピーダンス $Z$ の値が高周波側にシフトしており、より高周波のノイズ吸収が可能となることがわかる。

#### (実施例2)

実施例1で用いた試料No. 2の仮焼き後の粉碎時間を変更することにより、第35図に示す種々の比表面積の粉碎粉末を得た。この粉碎粉末を用いて実施例1と同様にトロイダルコアを作成した。そのコアの透磁率 $\mu$ ( $100 \text{ MHz}$ )、密度および焼結時の収縮率を測定した。その結果を第35図に併せて示す。比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ では焼結密度が $4.5 \text{ g/cm}^3$ と低い。これに対応して、

透磁率 $\mu$ も2.5と不十分である。比表面積が大きくなるにつれて焼結体密度も高くなり、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば $5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上の焼結密度が得られ、透磁率 $\mu$ も高い値を得ることができる。

第35図に示す各粉碎粉末の塗料化について評価を行った。これは、積層部  
5 品を製造する過程でペースト塗料、シート塗料に粉碎粉末が供されるからである。その結果、比表面積が $35\text{ m}^2/\text{g}$ となると、塗料がゲル化してしまい、塗布が困難となることが確認された。

以上の結果より、積層型フェライト部品を製造するためには、粉末の比表面積を $5\sim30\text{ m}^2/\text{g}$ とすることが望ましく、さらに $10\sim25\text{ m}^2/\text{g}$ とすることが望ましい。  
10

### (実施例3)

第36図に示す組成の原料粉末を用いて、実施例1の試料No. 2と同様の工程によりトロイダル形状のコアを作成した。第36図において、試料No. 6～9は $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{NiO}$ で置換した例、試料No. 10～13は $\text{Co}_3\text{O}_4$   
15 の一部を $\text{MnO}$ で置換した例、試料No. 14～17は $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{ZnO}$ で置換した例、試料No. 18～21は $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{MgO}$ で置換した例である。また、各試料の平均粒度分布のピーク値は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積は $11\text{ m}^2/\text{g}$ である。得られたコアについて実施例1と同様に透磁率を測定した。なお、この実施例3では、6GHzまでの周波数帯域まで測定を行った。その結果を試料No. 2の測定結果と合わせて第9図～第12図に示す。  
20

第9図において、 $\text{NiO}$ を含まない試料No. 2については周波数約1.5GHzで $\mu''$ のピーク値が得られた。これに対して、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{NiO}$ で置換した試料No. 6の $\mu''$ のピーク値は周波数約2.5GHzで得られたことから、 $\mu''$ のピーク値が高周波側にシフトしていることがわかる。試料No. 7  
25 の $\mu''$ のピーク値は周波数約3GHzで得られており、また試料No. 8および9の $\mu''$ のピーク値は周波数6GHz以上で得られるであろうことが推測できる。以上の結果より、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{NiO}$ で置換し、かつその置換量が増加すると $\mu''$ のピーク値は高周波側にシフトすることがわかる。このことは、



ノイズを吸収したい周波数帯域に応じた $\mu''$ のピーク値を有する材料を、NiOの置換量を設定するという簡易な手法で得ることができることを示唆している。

第10図～第12図においても以上と同様な傾向がある。したがって、NiOのみならず、MnO、ZnOおよびMgOの置換量を適宜設定することにより、 $\mu''$ のピークを所望する周波数帯域に位置するようにできる。

試料No. 9 (NiO置換)、13 (MnO置換)、17 (ZnO置換) および21 (MgO置換) の焼結体についてX線回折を行った。その結果を第13図に示す。第13図には試料No. 2のX線回折データを合わせて示すが、NiO等で置換しても試料No. 2と同様な相構成となることが確認できた。

#### (実施例4)

第37図に示す組成になるように原料粉末を配合した後に、仮焼きおよび粉碎を行った。第37図において、試料No. 22～25は試料No. 2の $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部をCuOで置換した例である。配合、仮焼きおよび粉碎の条件は以下の通りである。また、各原料粉末の比表面積を第34図に示すが、各原料粉末の比表面積は $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

配合及び粉碎用ポット: ステンレスボールミルポット使用

配合及び粉碎用メディア: スチールボール使用

配合時間: 16時間

仮焼成条件: 試料No. 23 =  $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1250^\circ\text{C} \times 2$ 時間

試料No. 22、24～25 =  $1200^\circ\text{C}$ 、 $1250^\circ\text{C} \times 2$ 時間

粉碎時間: 90時間

試料No. 23の粉末について、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1250^\circ\text{C}$ でそれぞれ2時間焼成した後にX線回折パターンを測定した。その結果を第14図に示す。なお、第14図中、(a)は仮焼き温度 $900^\circ\text{C}$ 、(b)は仮焼き温度 $1000^\circ\text{C}$ 、(c)は仮焼き温度 $1100^\circ\text{C}$ 、(d)は仮焼き温度 $1200^\circ\text{C}$ 、(e)は仮焼き温度 $1250^\circ\text{C}$ の場合のX線回折パター

ンの測定結果を示している。なお、X線回折の条件は実施例1と同様である。

仮焼き温度900℃の場合（第14図（a）参照）には、M相、Baフェライト相、Y相及びZ相の4つの相が同定された。この仮焼き温度において、最もピーク強度比が高いのはM相である。仮焼き温度1000℃の場合（図14  
5 （b）参照）および仮焼き温度1100℃の場合（第14図（c）参照）においても最もピーク強度比が高いのはM相であるが、仮焼き温度1200℃の場合（第14図（d）参照）にはZ相のピーク強度比が22.4%と最も高く、Z相が主相をなしていることがわかる。また、仮焼き温度1250℃の場合（第14図（e）参照）には、同定された相はY相及びZ相の2相となり、Z相の  
10 ピーク強度比を算出したところ49.5%であった。以上より、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部をCuOで置換した場合にZ相を主相とするためには、仮焼き温度は1220～1280℃とすることが望ましい。

次に、仮焼き後の試料No. 22～25の粉碎粉末を用いて実施例1と同様にトロイダルコアを作成した。そのコアの透磁率（500MHz）、焼結密度、焼  
15 結時の収縮率および誘電率（1MHz）を測定した。1200℃で仮焼きした場合の結果および1250℃で仮焼きした場合の結果を第38図に併記する。なお、いずれの場合も焼成温度は930℃とし、焼成時間は2時間とした。

第38図に示すように、仮焼き温度が1200℃の場合には、試料No. 22～25の透磁率（ $\mu$ ）は2以下と低い値となっている。真空の透磁率（ $\mu$ ）が  
20 1であることを考慮すると、透磁率（ $\mu$ ）が2以下の材料は磁性材料としては適さない。一方、仮焼き温度が1250℃の場合には、試料No. 22～24の透磁率（ $\mu$ ）はいずれも2以上と、良好な値を示している。焼結密度、収縮率についても、仮焼き温度が1200℃の場合の値をすべて上回っている。なお、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ をCuOで75%置換した試料No. 25については、1250℃で仮  
25 焼きした場合には溶融してしまった。

以上より、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部をCuOで置換すると、1250℃の仮焼きにおいても良好な焼結密度、収縮率および透磁率（ $\mu$ ）を得ることができることがわかった。

- 1 2 5 0℃で仮焼きした試料No. 22～24の粉碎粉末を用いて作成したトロイダルコアを同軸管サンプルホルダーに挿入し高周波数帯域(50MHz～1.8GHz)における複素透磁率( $\mu'$ 、 $\mu''$ )をインピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード(株)製)を用いて測定した。その結果を試料No. 2の測定結果と合わせて第15図に示す。試料No. 22～24によるトロイダルコアは $\mu'$ の平坦部が試料No. 2よりも高周波帯域まで伸びており、より高周波帯域での使用が可能であることを示唆している。特に、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を $\text{CuO}$ で5%置換した試料No. 22は、 $\mu'$ が3以上でありかつその平坦部が高周波帯域まで伸びていることが注目される。
- 10 第15図において、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{CuO}$ で置換していない試料No. 2については周波数約1.5GHzで $\mu''$ のピーク値が得られた。これに対して、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{CuO}$ で置換した試料No. 22(5%置換)については周波数約2.5GHz、試料No. 23(25%置換)については周波数約4.5GHz、試料No. 24(50%置換)については周波数約5.0GHzで $\mu''$ の
- 15 ピーク値が得られた。以上の結果より、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{CuO}$ で置換した場合においても、その置換量が増加すると $\mu''$ のピーク値は高周波側にシフトすることがわかった。したがって、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部を $\text{NiO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{ZnO}$ および $\text{MgO}$ で置換した場合と同様、 $\text{CuO}$ の置換量を適宜設定することにより、 $\mu''$ のピークを所望する周波数帯域に位置するようにできる。 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の一部
- 20 を $\text{CuO}$ で置換する場合の望ましい置換量としては、置換量が70%を超えない範囲であればよいと推測されるが、より望ましい置換量は1～60%、さらには2～30%である。

#### (実施例5)

- 第39図に示す組成になるように原料粉末を配合した後に、仮焼きおよび粉
- 25 砕を行った。第39図において、試料No. 26～34は試料No. 2の $\text{BaCO}_3$ の一部を $\text{SrCO}_3$ で置換した例、試料No. 35は試料No. 2の $\text{BaCO}_3$ のすべてを $\text{SrCO}_3$ で置換した例である。配合、仮焼きおよび粉碎の条件は以下の通りである。また、各原料粉末の比表面積を第34図に示すが、各原料粉

末の比表面積は  $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である。

配合及び粉碎用ポット: ステンレスボールミルポット使用

配合及び粉碎用メディア: スチールボール使用

配合時間: 16時間

5 仮焼成条件: 試料No. 26~29 =  $1300^\circ\text{C} \times 2$ 時間

試料No. 30、32~34 =  $1250^\circ\text{C} \times 2$ 時間

試料No. 31 =  $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1250^\circ\text{C} \times 2$ 時間

試料No. 35 =  $1250^\circ\text{C} \times 2$ 時間

粉碎時間: 90時間

10 試料No. 31の粉末について、 $1100^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $1250^\circ\text{C}$ でそれぞれ2時間焼成した後にX線回折パターンを測定した。その結果を第16図に示す。なお、第16図中、(a)は仮焼き温度 $1100^\circ\text{C}$ 、(b)は仮焼き温度 $1200^\circ\text{C}$ 、(c)は仮焼き温度 $1250^\circ\text{C}$ の場合のX線回折パターンの測定結果を示している。なお、X線回折の条件は実施例1と同様である。

15 仮焼き温度 $1100^\circ\text{C}$ の場合(第16図(a)参照)には、M相およびY相の2つの相が同定された。この仮焼き温度において、最もピーク強度比が高いのはM相である。仮焼き温度 $1200^\circ\text{C}$ の場合(第16図(b)参照)には、M相およびY相に加えて、Z相が同定されたが、この仮焼き温度におけるZ相のピーク強度比は24.5%である。仮焼き温度 $1250^\circ\text{C}$ の場合(第16図  
20 (c)参照)においてもM相、Y相およびZ相の3つの相が同定された。この仮焼き温度におけるZ相のピーク強度比は48.3%と最も高く、Z相が主相をなしていることがわかる。以上より、 $\text{BaCO}_3$ の一部を $\text{SrCO}_3$ で置換した場合にZ相を主相とするためには、仮焼き温度は $1220 \sim 1280^\circ\text{C}$ とすればよい。

25 次に、仮焼き後の試料No. 26~35の粉碎粉末を用いて実施例1と同様にトロイダルコアを作成し、そのコアの複素透磁率( $500 \text{ MHz}$ )、焼結密度および焼結時の収縮率を測定した。その結果を第40図に示す。いずれの場合も焼成温度は $930^\circ\text{C}$ とし、焼成時間は2時間とした。なお、試料No. 35につ

いては1250℃で仮焼きした際に熔融してしまった。

第40図に示すように、 $\text{BaCO}_3$ の一部を $\text{SrCO}_3$ で置換する量（以下、適宜「Sr置換量」という。）が増加するにつれて焼結密度および収縮率が低下する傾向があるものの、試料No. 26～31は焼結密度4.5 g/cm<sup>3</sup>以上  
5 および収縮率15%以上という良好な値を示している。ここで、試料No. 30および31については、仮焼き温度が1250℃と、試料No. 26～29よりも50℃低温で仮焼きをしているにもかかわらず、良好な焼結密度および収縮率を示していることが注目される。この結果から、Sr置換量が20%以上となると、1250℃の仮焼きで十分な焼結密度および収縮率を得ることができ  
10 ることがわかった。

次に、第40図および第17図を用いてSr置換量と $\mu'$ の関係を示す。第17図において、Sr置換量が少ない場合には、Sr置換を行ってない試料No. 2よりも $\mu'$ が低くなる。ところが、Sr置換量が20～35%になると、Sr置換を行ってない試料No. 2よりも $\mu'$ が高くなり、3.5以上という非  
15 常に良好な値を示すことがわかる。第40図において、 $\mu''$ は $\mu'$ とほぼ同様の傾向を示しており、 $\text{BaCO}_3$ を $\text{SrCO}_3$ で20～35%置換した試料No. 30～32が特に高い $\mu''$ を示している。以上の結果から、高い $\mu'$ および $\mu''$ を得るためには、最適なSr置換量があることが明らかとなった。

1300℃で仮焼きした試料No. 28～29、1250℃で仮焼きした試料  
20 No. 30～34の粉碎粉末を用いて作成したトロイダルコアを同軸管サンプルホルダーに挿入し高周波数帯域(50 MHz～1.8 GHz)における複素透磁率( $\mu'$ 、 $\mu''$ )をインピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード(株)製)を用いて測定した。また同様に、その結果を試料No. 2の測定結果と合わせて第18図に示す。試料No. 30～32によるトロイダルコアの $\mu'$ は、 $\text{SrCO}_3$ を含まない試料No. 2を上回っており、しかも $\mu'$ の平坦部が試料No. 2よりも高周波帯域まで伸びている。よって、 $\text{BaCO}_3$ を $\text{SrCO}_3$ で20～35%置換することにより、高い透磁率を有しかつ高周波特性に優れた材料  
25 が得られることがわかった。また、試料No. 28, 29, 33, 34について

も、 $\mu'$  の平坦部が高周波帯域まで伸びていることから、より高周波帯域での使用が可能であることを示唆している。

第 18 図において、 $\text{SrCO}_3$  を含まない試料 No. 2 の  $\mu''$  のピーク値は周波数約 1.5 GHz で得られた。これに対して、 $\text{BaCO}_3$  の一部を  $\text{SrCO}_3$  で置換した試料 No. 28 (8% 置換) の  $\mu''$  のピーク値は周波数約 5.5 GHz で得られており、 $\mu''$  のピーク値が高周波側にシフトしていることがわかる。同様に試料 No. 29 ~ 34 の  $\mu''$  を測定したところ、試料 No. 29 (16% 置換) については周波数 4.0 GHz、試料 No. 30 (20% 置換) については周波数 2.6 GHz、試料 No. 31 (25% 置換) については周波数 2.0 GHz、試料 No. 32 (35% 置換) については周波数 2.8 GHz、試料 No. 33 (50% 置換) については周波数 3.8 GHz、試料 No. 34 (75% 置換) については周波数 4.0 GHz で  $\mu''$  のピーク値が得られた。つまり、 $\text{BaCO}_3$  の一部を  $\text{SrCO}_3$  で置換した試料 No. 28 ~ 34 はいずれも周波数約 2.0 GHz 以上で  $\mu''$  のピーク値が得られており、 $\text{SrCO}_3$  を含まない試料 No. 2 の  $\mu''$  のピーク値よりも高周波側にシフトしていた。以上の結果より、 $\text{BaCO}_3$  の一部を  $\text{SrCO}_3$  で置換することにより高周波特性に優れた材料が得られることがわかった。望ましい置換量は 5 ~ 80%、さらには 10 ~ 60%、より望ましくは 20 ~ 35% である。 $\text{BaCO}_3$  を  $\text{SrCO}_3$  で 20 ~ 35% 置換した場合には、周波数特性に優れた高い透磁率を得ることができる。

(実施例 6)

第 41 図に示す試料 No. 36 および 37 の組成の原料粉末を用いて、実施例 1 と同様に熱収縮曲線を求めた。なお、各試料の平均粒度分布のピーク値は 1.0  $\mu\text{m}$ 、比表面積は 11  $\text{m}^2/\text{g}$  である。また、第 41 図中のガラス A および B は硼珪酸亜鉛ガラスであり、その組成は第 42 図に示す通りである。得られた熱収縮曲線を実施例 1 の試料 No. 1 の熱収縮曲線とともに第 19 図に示す。試料 No. 36 および 37 は、試料 No. 1 に比べて同一温度における収縮率が大きいことがわかる。したがって、本発明において硼珪酸ガラス、硼珪酸亜鉛ガラスを添加することにより低温焼成に寄与することができる。

## (実施例 7)

第 4 3 図に示す組成になるように、主成分をなす  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$  および  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の原料粉末を配合した後に、仮焼きおよび粉碎を行った。この仮焼粉に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスである助剤 A～C または硼珪酸亜鉛ガラスを添加し、パイ  
5     ンダと共に湿式混合、粉碎して試料 No. 38～50 を得た（以下、仮焼粉に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラス等の助剤を添加して粉碎した粉末を、適宜「粉碎粉末」という。）。  
試料 No. 38～50 はいずれも六方晶系フェライトである。なお、原料粉末の  
平均粒度は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :  $0.8\ \mu\text{m}$ 、 $\text{BaCO}_3$  :  $1.3\ \mu\text{m}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  :  $3.5\ \mu\text{m}$  である。助剤 A～C および硼珪酸亜鉛ガラスの組成は第 4 4 図に示してい  
10     る。配合、仮焼きおよび粉碎の条件は以下の通りである。また、各試料の粉碎  
粉末の平均粒度分布のピーク値は  $1.0\ \mu\text{m}$ 、比表面積は  $9\ \text{m}^2/\text{g}$  である。

配合及び粉碎用ポット: ステンレスボールミルポット使用（粉碎時ポリポット）

配合及び粉碎用メディア: スチールボール使用（粉碎時  $\text{ZrO}_2$  ボール）

15     配合時間: 16 時間

仮焼成条件: 試料 No. 38～50 =  $1300^\circ\text{C} \times 2$  時間

粉碎時間: 90 時間

試料 No. 38 の粉碎粉末について、下記の条件で X 線回折法により相の同定  
を行い、同定された相の X 線ピーク強度比を求めたところ、実施例 1 とほぼ同  
20     様の傾向が観察された。

また、試料 No. 38 の粉碎粉末について、 $910^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成した後に X  
線回折パターンを測定したところ、Z 相、Y 相および Ba フェライト相が同定  
された。そして、Z 相の最高ピーク強度が最も大きく、Z 相が主相をなしてい  
ることが確認された。

25     次に、試料 No. 38～50 の粉碎粉末を用いて所定温度まで加熱した際の収  
縮率 ( $\Delta L/L$ ) を測定した。結果を第 4 5 図に示す。なお、試料 No. 38～  
47 については  $930^\circ\text{C}$  焼成の際の収縮率、試料 No. 48～50 については  $950^\circ\text{C}$  焼成の際の収縮率を示している。

第45図において、助剤Aの添加量（以下、「助剤A量」という。）が増加するに伴い、収縮率が向上することが示されている。この傾向は助剤BおよびCについても同様であり、助剤Bの量（以下、「助剤B量」という。）、助剤Cの量（以下、「助剤C量」という。）が増加するに伴い、収縮率が向上する。

- 5 次に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスである助剤A～Cを添加した場合（No. 38～47）と、助剤として硼珪酸亜鉛ガラスを添加した場合（No. 48～50）との比較を行う。助剤A～Cを添加した場合（No. 38～47）の収縮率は11.15～16.50%である。一方、硼珪酸亜鉛ガラスを添加した場合（No. 38～47）の収縮率は12.30～14.12%である。ここで、助剤A～Cは焼結
- 10 助剤として実績のある硼珪酸亜鉛ガラスと同等の収縮率が得られているから、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスが焼結助剤として有効であることがわかった。

試料No. 38～47の粉碎粉末を930℃で2時間焼成し、焼結密度を測定した。また試料No. 48～50の粉碎粉末については950℃で2時間焼成し、焼結密度を測定した。その結果を第45図に示す。

- 15 第45図において、助剤A～Cを添加した試料No. 38～47はいずれも4.0 g/cm<sup>3</sup>以上の焼結密度を示している。また、上述の収縮率の場合と同様に、助剤A～Cの量が増加するに伴って焼結密度も向上する。一方、硼珪酸亜鉛ガラスについては、硼珪酸亜鉛ガラスの量（以下、「硼珪酸亜鉛ガラス量」という。）が増加するに伴い、焼結密度が減少する傾向にある。

- 20 以上の結果より、助剤A～C、すなわち $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加した場合には、添加量の増加に伴い、収縮率および焼結密度が向上することがわかった。つまり、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスが焼結助剤として有効であることが明らかとなった。なお、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスの望ましい添加量は0.5～12 wt %程度と推測される。

- 25 次に、粉碎後の試料No. 38～47を用いて、ディスク形状の試料を作製し、下記の条件で比抵抗の測定を行った。また、第43図の組成を有する試料No. 51～56についても上述と同様の条件により配合、仮焼き、粉碎を行い、粉碎後の試料No. 51～56を用いてディスク形状の試料を作製し、比抵抗の測



定を行った。測定された結果を第46図に示す。

ディスク形状に作製した試料の端面にIn-Gaの電極を施し、ヒューレットパッカード（株）製の抵抗測定器（HP4329A）を用い、25Vの電圧を1分15秒間印加して測定した後、試料の有効体積を測定し比抵抗を算出した。

- 5 第46図に示すように、助剤A～Cを添加した場合（試料No. 38～47）については、添加量の増加に伴い、比抵抗も増加する。特に、助剤Aを添加した試料No. 38～41については、いずれも300MΩ・cm以上の高い比抵抗を示している。

- 10 一方、CuO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をそれぞれ単独添加した場合（試料No. 51～55）には、CuOまたはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量が増加すると比抵抗が減少した。つまり、助剤A～Cを添加した場合（試料No. 38～47）と逆の傾向が確認された。

以上の結果より、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスを添加した場合には良好な比抵抗が得られること、またその添加量に伴って比抵抗が増加する傾向があることがわかった。

15 （実施例8）

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスおよびCuOを複合添加した場合の効果を確認するために、実施例8を行った。

- 第47図に示す組成になるように主成分の原料粉末を配合した後に、仮焼きおよび粉碎を行った。この仮焼粉にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスおよびCuOを添加して  
20 試料No. 57～65を得た。なお、配合、仮焼き、粉碎の条件、各試料の原料粉末の平均粒度、粉碎粉末の平均粒度分布のピーク値および比表面積はすべて実施例7と同様である。ここで、試料No. 57～59は試料No. 38～40にCuOを3.0～7.0wt%添加したもの、試料No. 60～62は試料No. 42～44にCuOを3.0～7.0wt%添加したもの、試料No. 63～65  
25 は試料No. 45～47にCuOを3.0～7.0wt%添加したものである。

試料No. 57～65の粉碎粉末を用いて、930℃まで加熱した際の収縮率（ $\Delta L/L$ ）を測定した。また、試料No. 57～65の粉碎粉末を930℃で2時間焼成し、焼結密度を測定した。試料No. 57～65の収縮率（ $\Delta L/L$ ）

および焼結密度の測定条件は実施例 7 と同様である。その結果を第 48 図に示す。なお、比較の便宜のため、実施例 7 で測定した試料 No. 38 ~ 40、42 ~ 48 の収縮率 ( $\Delta L/L$ ) および焼結密度についても第 48 図に示してある。

5 助剤 A ~ C と CuO を複合添加した場合 (試料 No. 57 ~ 65) の添加量による収縮率の変化を第 20 図に示す。また比較のために、焼結助剤として硼珪酸亜鉛ガラスを 3.0 ~ 7.0 wt % 添加した場合 (試料 No. 48 ~ 50) の加熱収縮曲線を第 20 図に合わせて示す。なお、試料 No. 48 ~ 50 の組成は第 43 図、硼珪酸亜鉛ガラスの組成は第 44 図に示す通りである。試料 No. 48 ~ 50 の配合、粉碎、仮焼きの条件、原料粉末の平均粒度、粉碎粉末の平均粒度分布のピーク値および比表面積については、試料 No. 57 ~ 65 と同様である。

第 20 図において、助剤 A + CuO、助剤 B + CuO、助剤 C + CuO の曲線の中で、収縮率は助剤 A ~ C の順位となっている。ここで第 44 図を見ると、助剤 A ~ C の中で  $Bi_2O_3$  の含有量が最も多いのは助剤 A、次いで B、C となっている。よって、 $Bi_2O_3$  系ガラス中の  $Bi_2O_3$  の含有量と収縮率は比例関係にあるといえる。

次に、第 47 図に示す試料 No. 38 ~ 40、42 ~ 47、57 ~ 65 の粉碎粉末を用いてトロイダル形状の焼結体試料を作製した。作製したトロイダルコアを同軸管サンプルホルダーに挿入し高周波数帯域 (1 MHz ~ 1.8 GHz) における複素透磁率 ( $\mu'$ 、 $\mu''$ ) をインピーダンスアナライザー (ヒューレットパッカード (株) 製の HP 4291A) を用いて測定した。なお、いずれの試料についても 930 °C、2 時間の焼成によりトロイダルコアを作成した。

第 48 図において、複素透磁率の実数部分  $\mu'$  (以下、適宜「 $\mu'$ 」という。) の欄を見ると、助剤 A ~ C を単独で添加した場合 (試料 No. 38 ~ 40、42 ~ 47) の  $\mu'$  は 2.25 ~ 3.81 となっている。真空の透磁率  $\mu'$  が 1 であることから、 $\mu'$  が 2 以上であれば磁性材料として使用可能であるといえる。よって、助剤 A ~ C、すなわち  $Bi_2O_3$  系ガラスを添加した場合においても、磁性フェライト材料の所定の磁気特性が維持されることがわかった。

次に、試料No. 40と試料No. 57とを比較すると、試料No. 40の $\mu'$ は2.25であり、試料No. 57の $\mu'$ は3.12である。ここで、試料No. 40には助剤Aが7.0wt%添加されており、試料No. 57には助剤AおよびCuOがそれぞれ3.0wt%ずつ、合計6.0wt%添加されている。添加物の合計量が7.0wt%である試料No. 40の $\mu'$ よりも、添加物の合計量が6.0wt%である試料No. 57の方が高い $\mu'$ を示していることから、助剤AとCuOを複合添加した場合には、より少ない添加量で $\mu'$ を増加させることができることがわかった。試料No. 44と試料No. 60、試料No. 47と試料No. 63についても、試料No. 39と試料No. 57と同様のことがいえる。

複素透磁率の虚数部分 $\mu''$ （以下、適宜「 $\mu''$ 」という。）については、以下の傾向が見られた。すなわち、助剤A～CとCuOを複合添加した試料No. 57～65はいずれも助剤A～C単独の場合（試料No. 38～40, 42～47）よりも透磁率 $\mu''$ が向上した。

以上の結果より、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスとCuOを複合添加することにより、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス単独の場合よりも透磁率 $\mu'$ 、 $\mu''$ が向上することがわかった。良好な透磁率 $\mu'$ 、 $\mu''$ を得るためには、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスとCuOを合計で1～20wt%、さらには3～15wt%程度添加することが望ましい。（実施例9）

第47図に示す試料No. 57～59（助剤A+CuO）、試料No. 60～62（助剤B+CuO）、試料No. 63～65（助剤C+CuO）の粉碎粉末を用いて、実施例8と同様の工程によりトロイダル形状のコアを作成した。また、各試料の平均粒度分布のピーク値は1.0 $\mu$ m、比表面積は9m<sup>2</sup>/gである。得られたコアについて実施例8と同様に透磁率を測定した。なお、この実施例9では、10GHzまでの周波数帯域まで測定を行った。その結果を試料No. 56（Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCuOを5wt%ずつ添加）の測定結果と合わせて第21図～第23図に示す。第21図は、試料No. 56、57～59の $\mu'$ および $\mu''$ の周波数特性を示すグラフである。第22図は、試料No. 56、60～6

2の $\mu'$  および $\mu''$  の周波数特性を示すグラフである。図23は、試料No. 56、63～65の $\mu'$  および $\mu''$  の周波数特性を示すグラフである。なお、第21図～第23図中、56- $\mu'$  との表示は試料No. 56の複素透磁率の実数部分、56- $\mu''$  との表示は試料No. 56の複素透磁率の虚数部分を意味し、  
5 他も同様である。

第21図において、試料No. 57～59によるトロイダルコアは $\mu'$  の平坦部が試料No. 56よりも高周波帯域まで伸びており、より高周波帯域での使用が可能であることを示唆している。

また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加していない試料No. 56については周波数約  
10 1.5 GHzで $\mu''$  のピーク値が得られた。これに対して、試料No. 57（助剤AおよびCuOを3wt%ずつ添加）の $\mu''$  のピーク値は周波数約2.8 GHzで、試料No. 58（助剤AおよびCuOを5wt%ずつ添加）の $\mu''$  のピーク値は周波数約2.0 GHzで、また試料No. 59（助剤AおよびCuOを7wt%ずつ添加）の $\mu''$  のピーク値は周波数7.0 GHzで得られた。

15 ここで試料No. 56（ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ およびCuOを5wt%ずつ添加）と試料No. 58（助剤AおよびCuOを5wt%ずつ添加）とを比較すると、両者は主成分が等しく、かつ助剤のCuO量が5wt%、助剤の合計量が10wt%である点で共通している。よって、試料No. 58の $\mu''$  のピーク値が試料No. 56の $\mu''$  のピーク値よりも高周波域側にシフトしたのは、助剤A、すなわち  
20  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加したためであると考えられる。

第22図および第23図においても以上と同様な傾向がある。第22図において、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加していない試料No. 56については周波数約1.5 GHzで $\mu''$  のピーク値が得られた。これに対して、試料No. 60（助剤BおよびCuOを3wt%ずつ添加）の $\mu''$  のピーク値は周波数約4.0 GHzで  
25 得られた。また、試料No. 61（助剤BおよびCuOを5wt%ずつ添加）の $\mu''$  のピーク値は周波数約2.0 GHz、試料No. 62（助剤BおよびCuOを7wt%ずつ添加）の $\mu''$  のピーク値は周波数約3.0 GHzで得られた。ここで試料No. 56（ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ およびCuOを5wt%ずつ添加）と試料No.

61 (助剤BおよびCuOを5wt%ずつ添加) とを比較すると、上述の場合と同様に試料No. 61の $\mu''$ のピーク値が試料No. 56の $\mu''$ のピーク値よりも高周波域側にシフトしている。

また第23図において、試料No. 63 (助剤CおよびCuOを3wt%ずつ添加) の $\mu''$ のピーク値は周波数約3.0GHz、試料No. 64 (助剤CおよびCuOを5wt%ずつ添加) の $\mu''$ のピーク値は周波数約2.0GHz、試料No. 65 (助剤CおよびCuOを7wt%ずつ添加) の $\mu''$ のピーク値は周波数約4.0GHzで得られた。つまり、助剤BおよびCにおいても、上述の助剤Aの場合と同様に、 $\mu''$ のピーク値が高周波域側にシフトしている。特に、助剤BとCuOを5wt%ずつ添加した試料No. 61、助剤CとCuOを5wt%ずつ添加した試料No. 62においては、透磁率が高くかつ高周波域側にシフトしていることが注目される。

以上の結果から、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスおよびCuOを3wt%ずつ、合計で6～14wt%添加することにより、高周波特性に優れた磁性フェライト材料が得られることがわかった。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスおよびCuOの複合添加量としては、1～20wt%、さらには3～15wt%、より望ましくは6～14wt%程度添加すればよいと考えられる。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスおよびCuOを合計で8～12wt%添加した場合には、 $\mu''$ のピーク値が高周波域側にシフトするという効果のみならず、3以上という高い透磁率 $\mu'$ を得ることができる。

次に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスおよびCuOの添加量とクロスポイントの関係について第24図～第26図を用いて説明する。ここで、クロスポイントとは、複素透磁率の実数部分 $\mu'$ と複素透磁率の虚数部分 $\mu''$ との交点をいう。なお、第24図～第26図における直線は、助剤A～CおよびCuOを複合添加した場合の傾向を示している。

第24図～第26図において、試料No. 57～59 (助剤A+CuO)、試料No. 60～62 (助剤B+CuO)、試料No. 63～65 (助剤C+CuO)のクロスポイントはいずれも $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加していない試料No. 56 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ およびCuOを5wt%ずつ添加) よりも高くなっている。特に、

第25図の試料No. 61 (助剤BおよびCuOを5wt%ずつ添加)、および第26図の試料No. 63 (助剤CおよびCuOを3wt%ずつ添加)、試料No. 64 (助剤CおよびCuOを5wt%ずつ添加) は、 $\mu$ が3.5以上と非常に高くしかも高周波域側にシフトしていることが注目される。

- 5      また、第24図の試料No. 59 (助剤AおよびCuOを7wt%ずつ添加)、第25図の試料No. 60 (助剤BおよびCuOを3wt%ずつ添加)、試料No. 62 (助剤BおよびCuOを7wt%ずつ添加)、第26図の試料No. 65 (助剤CおよびCuOを7wt%ずつ添加) については周波数約5.0GHz以上の地点でクロスポイントが得られていることから、これらの試料については  
10    かなりの高周波帯域でも使用可能であるといえる。

本実施例において、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加することにより、 $\mu'$ と $\mu''$ との交点、すなわちクロスポイントが高周波域側にシフトすることがわかった。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスの添加量を適宜設定することにより、 $\mu'$ および $\mu''$ のピークを所望する周波数帯域に位置するようにできる。

- 15    第49図に $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加した試料No. 38~40、42~47、57~65および $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加していない試料No. 56の誘電率 $\epsilon$ を示す。

- 第49図において、試料No. 56 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ およびCuOを5wt%ずつ添加) の誘電率 $\epsilon$ は40である。一方、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加した試料No.  
20    38~40、42~47、57~65の誘電率 $\epsilon$ はおおよそ20~30の範囲で推移していることがわかった。

- 本実施例による焼結組織の概念を第27図に示す。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスは、第27図(a)に示すように、焼結組織中の三重点(図中、黒丸で示す)に主に存在する。そして、例えば三重点①~③において、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを構成する各物質の含有量はほぼ均一になる。つまり、三重点①~③における、例えば  
25     $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の含有量は第27図(b)に示すようにほぼ一定となる。なお、第27図(b)において、横軸が三重点の位置を、また縦軸は当該物質の濃度を示している。他の構成物質も同様である。

これに対して、例えば、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを構成する各物質を個別に添加した場合の焼結組織の概念図を第28図に示す。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを構成する各物質が、第28図(a)に示すように、焼結組織中の三重点(図中、黒丸で示す)に主に存在する点では $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加した本実施例と同様である。

- 5   ところが、各物質を個別に添加した場合には、三重点ごとに各物質の含有量にばらつきが生じる。例えば、第28図(b)に示すように、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の含有量が、三重点④、三重点⑤および三重点⑥でそれぞれ異なることになろう。

したがって、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスを添加したことは、例えばTEM-EDXを用いることにより、同定することができる。

10

#### 産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明によれば、Z相が主相をなす磁性フェライト層を備えた積層型フェライト部品を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. X線回折において六方晶系フェライトのZ相 ( $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ :  $M=$   
アルカリ土類金属の1種または2種以上、 $Me=Co, Ni, Mn, Zn, Mg$   
5  $g$ および $Cu$ のうち1種または2種以上) のピーク強度比が30%以上であり、  
粒度分布のピーク値が0.1~3  $\mu m$ の範囲にあることを特徴とする磁性フェ  
ライト粉末。
2. 硼珪酸ガラス、硼珪酸亜鉛ガラス、 $Bi_2O_3$ 系ガラス、 $CuO$ および $Bi_2$   
10  $O_3$ のうち1種または2種以上を0.5~20 wt %添加した請求項1に記載の  
磁性フェライト粉末。
3.  $CuO$ および $Bi_2O_3$ を合計で0.5~20 wt %添加した請求項1に記  
載の磁性フェライト粉末。  
15
4.  $Bi_2O_3$ 系ガラスおよび $CuO$ を合計で3~15 wt %添加した請求項1  
に記載の磁性フェライト粉末。
5.  $Bi_2O_3$ 系ガラスを3~7 wt %および $CuO$ を3~7 wt %添加した請  
20 求項1に記載の磁性フェライト粉末。
6.  $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ で示されるZ相 (ただし、 $M=Ba, Me=Co, Ni,$   
 $Mn, Zn, Mg$ および $Cu$ のうち1種または2種以上) が主相をなし、  
粉体比表面積が5~30  $m^2/g$ であることを特徴とする磁性フェライト粉末。  
25
7.  $Ba$ の一部を $Sr$ で置換したことを特徴とする請求項6に記載の磁性フェ  
ライト粉末。



8.  $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ で示されるZ相（ただし、 $M=Ba$ 、 $Me=Co$ 、 $Ni$ 、 $Mn$ 、 $Zn$ 、 $Mg$ および $Cu$ のうち1種または2種以上）が主相をなし、さらに $CuO$ および $Bi_2O_3$ を合計で0.5～20wt%含み、 $CuO$ は主に結晶粒内に存在し、 $Bi_2O_3$ は主に結晶粒界に存在することを特徴とする磁性フェライト焼結体。
- 5
9.  $Ba$ の一部を $Sr$ で置換したことを特徴とする請求項8に記載の磁性フェライト焼結体。
- 10
10.  $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ で示されるZ相（ただし、 $M=Ba$ 、 $Me=Co$ 、 $Ni$ 、 $Mn$ 、 $Zn$ 、 $Mg$ および $Cu$ のうち1種または2種以上）が主相をなし、 $Bi_2O_3$ 系ガラスおよび $CuO$ を合計で1～20wt%を含むことを特徴とする磁性フェライト焼結体。
- 15
11. 磁性フェライト層と内部電極とが交互に積層されるとともに、前記内部電極と電氣的に接続された外部電極とを有する積層型フェライト部品であって、  
前記磁性フェライト層はX線回折において六方晶系フェライトのZ相（ $M_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ ： $M=$ アルカリ土類金属の1種または2種以上、 $Me=Co$ 、 $Ni$ 、 $Mn$ 、 $Zn$ 、 $Mg$ および $Cu$ のうち1種または2種以上）が主相をなし、  
20 その平均結晶粒径が1～5 $\mu m$ である磁性フェライト焼結体から構成され、  
前記内部電極は $Ag$ または $Ag$ 合金から構成されることを特徴とする積層型フェライト部品。
- 25
12. 前記積層型フェライト部品は、前記磁性フェライト層と前記内部電極層が同時に焼成されたものであり、かつ前記磁性フェライト層の密度が5 g/cm<sup>3</sup>以上である請求項11に記載の積層型フェライト部品。
13. 前記磁性フェライト層は $CuO$ および $Bi_2O_3$ を合計で0.5～20w

t %を含み、CuOは主に結晶粒内に存在し、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は主に結晶粒界に存在する請求項11に記載の積層型フェライト部品。

14. 前記磁性フェライト層はBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスおよびCuOを合計で1～20 wt %を含むことを特徴とする請求項11に記載の積層型フェライト部品。

15. 磁性フェライト層と内部電極とが積層された積層型フェライト部品の製造方法であって、

磁性フェライトの原料粉末を混合する工程と、

10 混合された原料粉末を1200℃以上の温度範囲で仮焼きする工程と、

得られた仮焼き体を粒度分布のピーク値が0.1～3 μmの範囲となるように粉砕する工程と、

得られた粉砕粉末を用いて磁性層形成用のシートまたはペーストを得る工程と、

15 前記シートまたはペーストと内部電極用材料を交互に積層して積層成形体を得る工程と、

前記積層成形体を960℃以下の温度で焼成する工程と、  
を有し、

前記磁性フェライト層が、X線回折において六方晶系フェライトのZ相(M<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>:M=アルカリ土類金属の1種または2種以上、Me=Co, Ni, Mn, Zn, MgおよびCuのうち1種または2種以上)のピーク強度比が30%以上である磁性フェライト焼結体からなることを特徴とする積層型フェライト部品の製造方法。

25 16. 前記各原料粉末の粉体比表面積が4.5 m<sup>2</sup>/g以上である請求項15に記載の積層型フェライト部品の製造方法。

17. 前記粉砕粉末の粉体比表面積が8～20 m<sup>2</sup>/gの範囲である請求項15

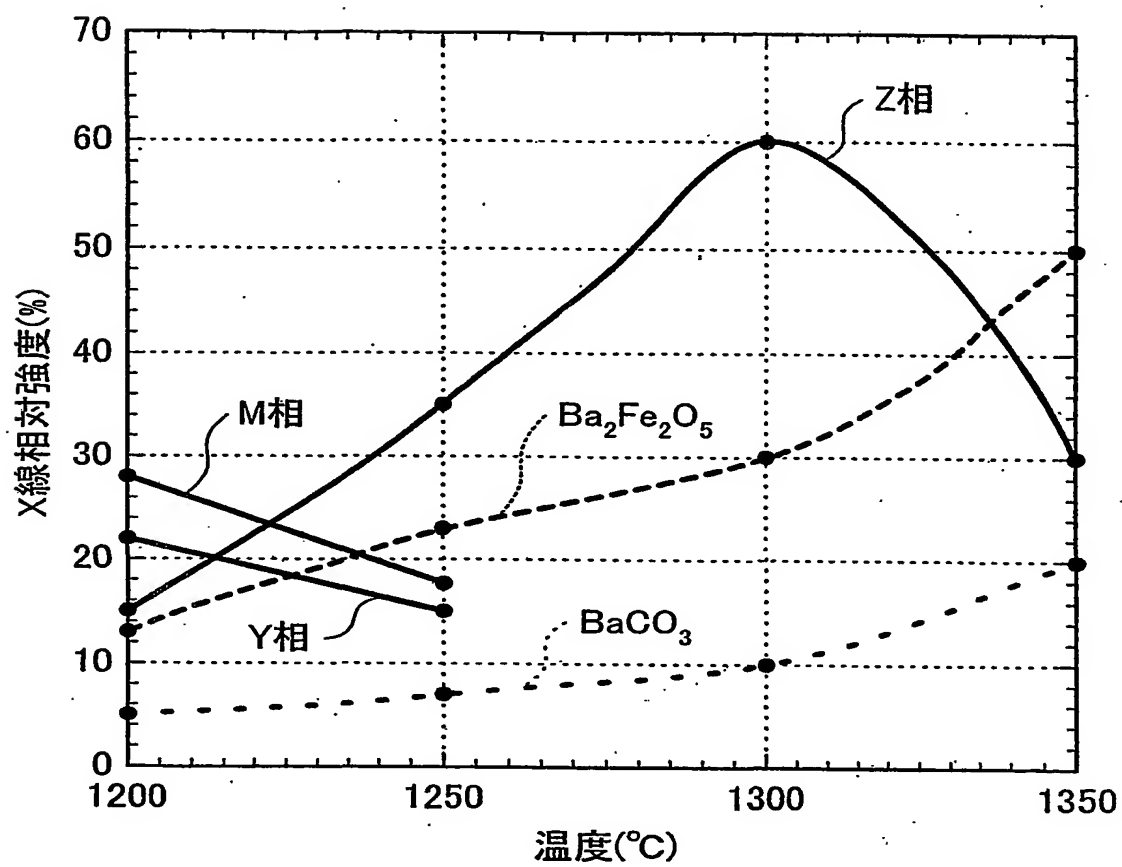
- 37 -

に記載の積層型フェライト部品の製造方法。



1/45

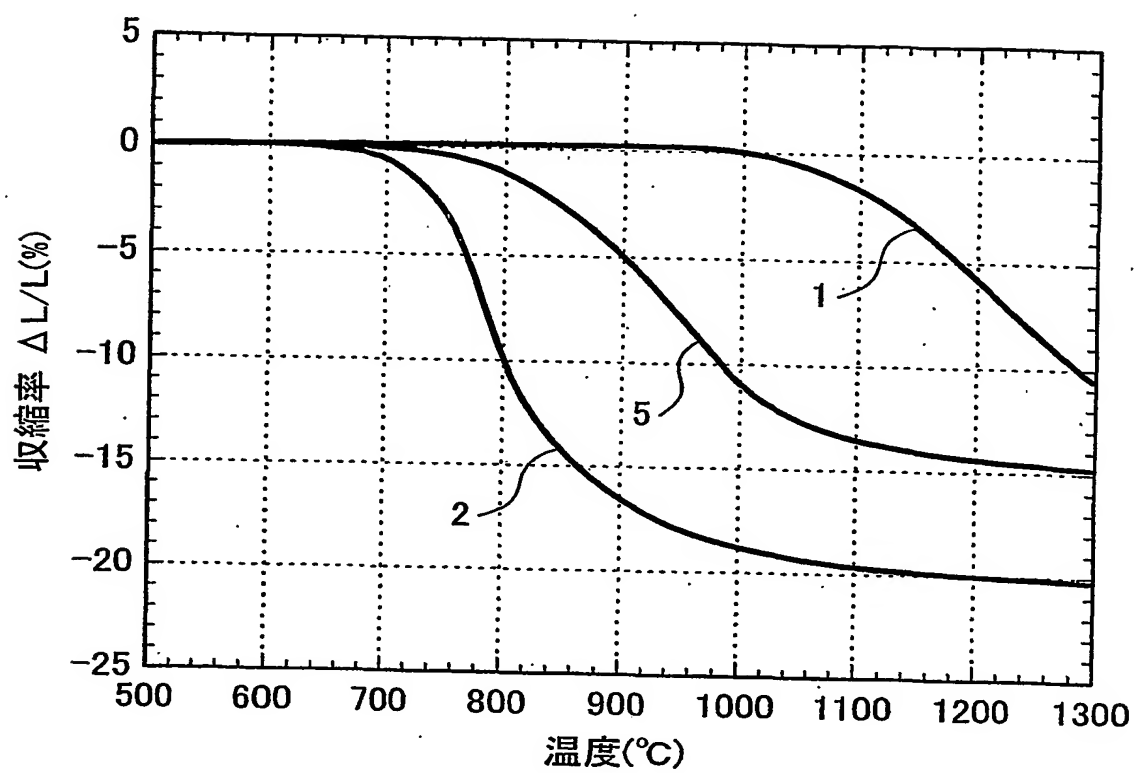
第 1 図





2/45

第 2 図

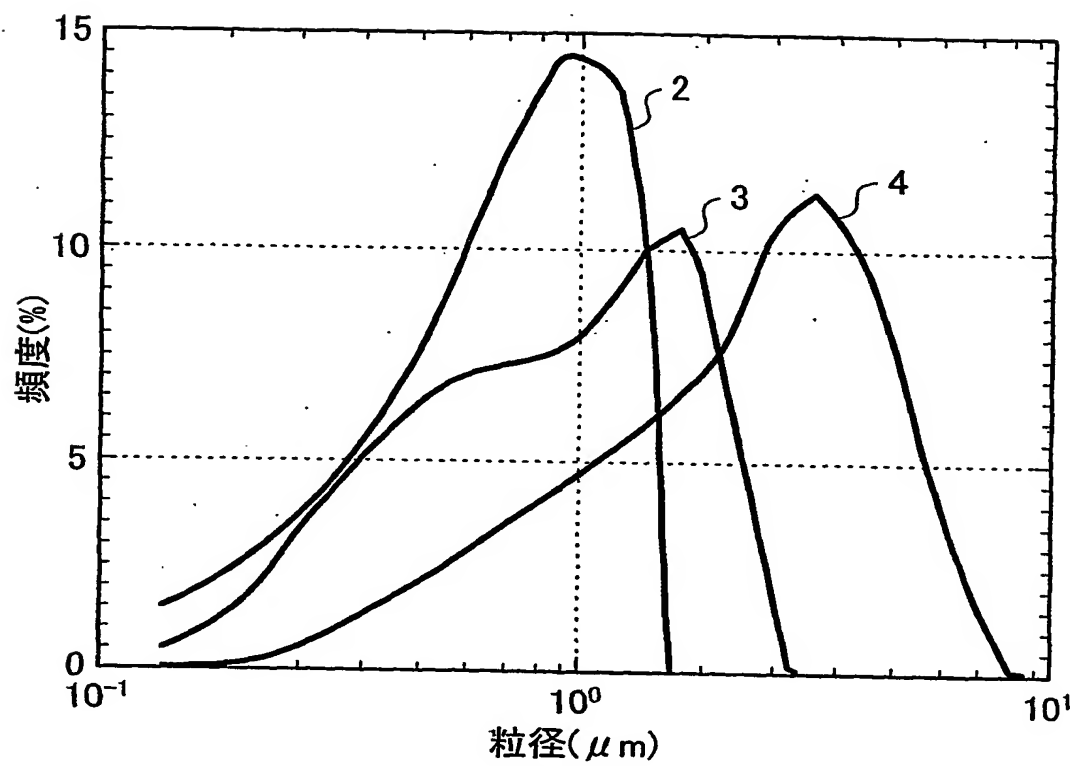






3/45

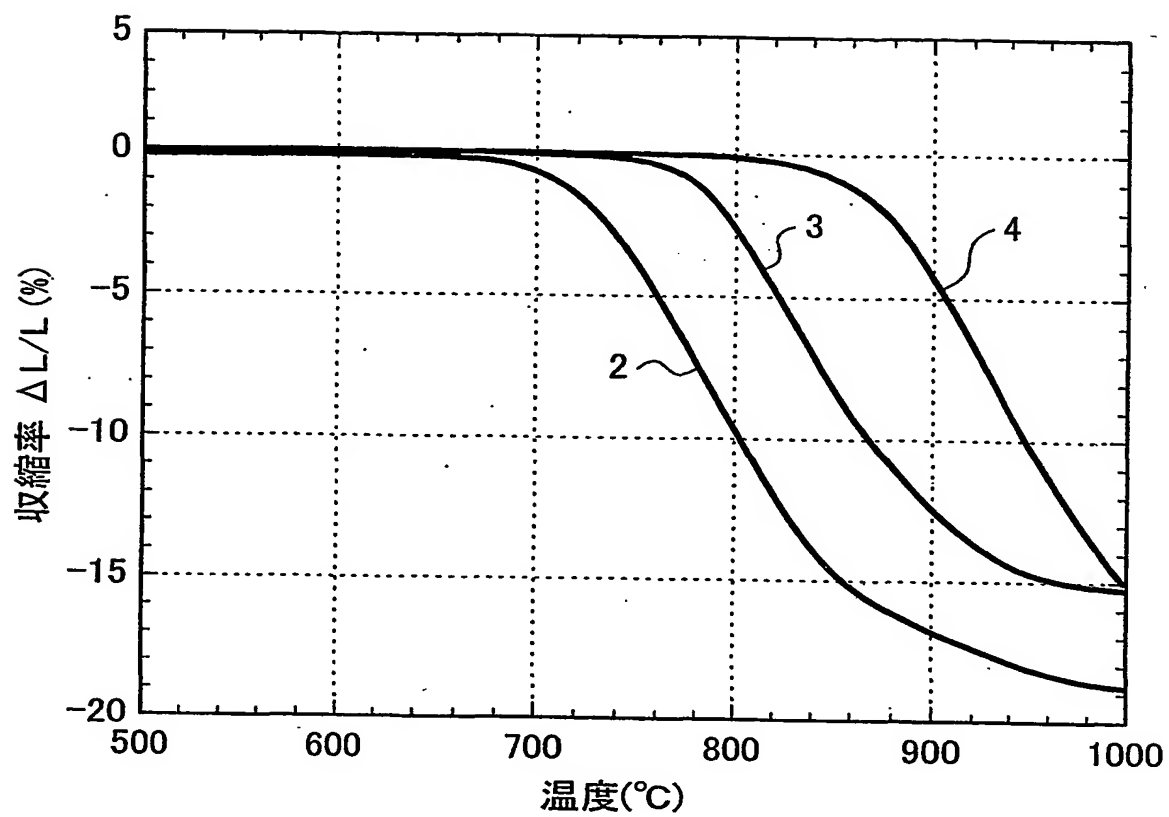
第 3 図

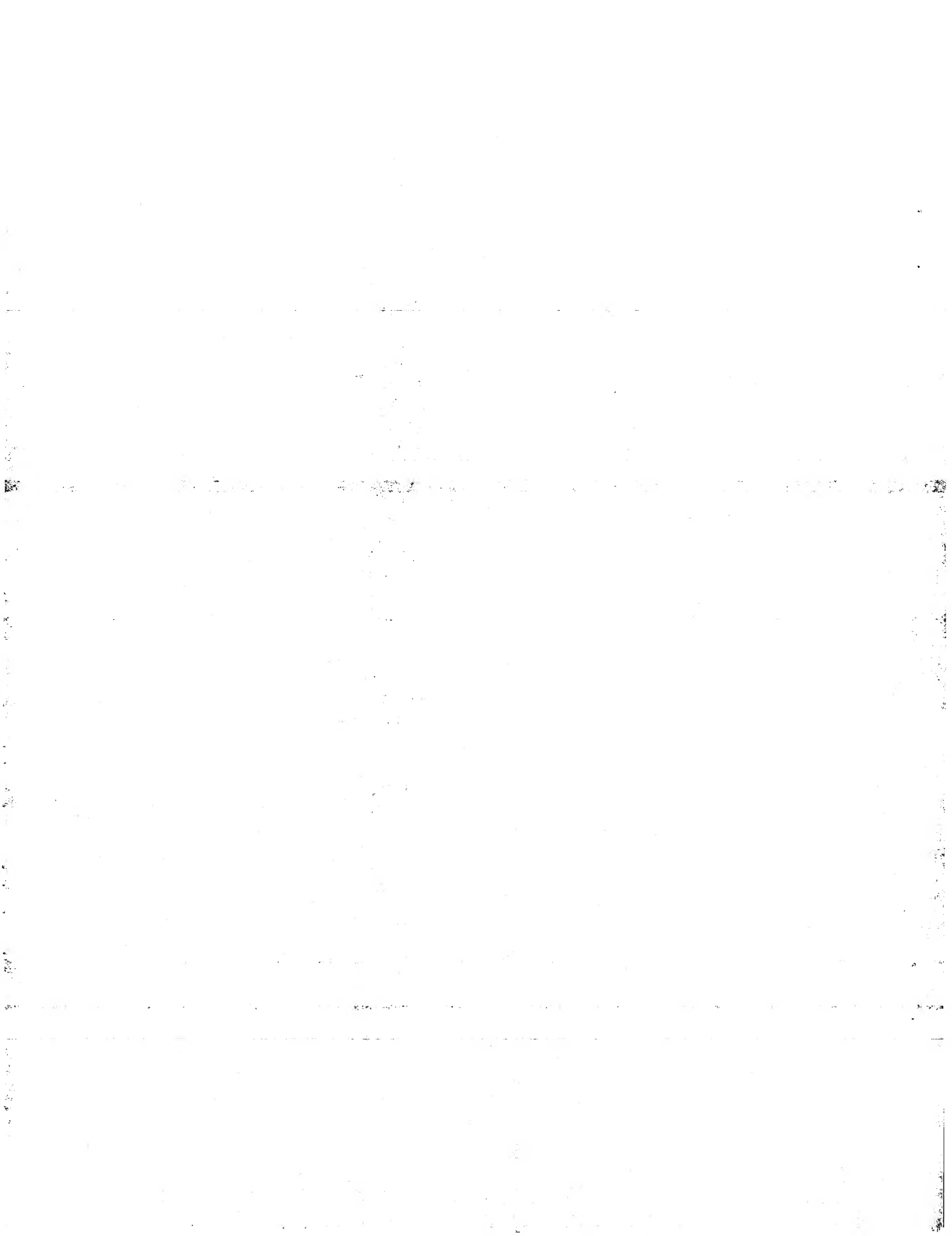




4/45

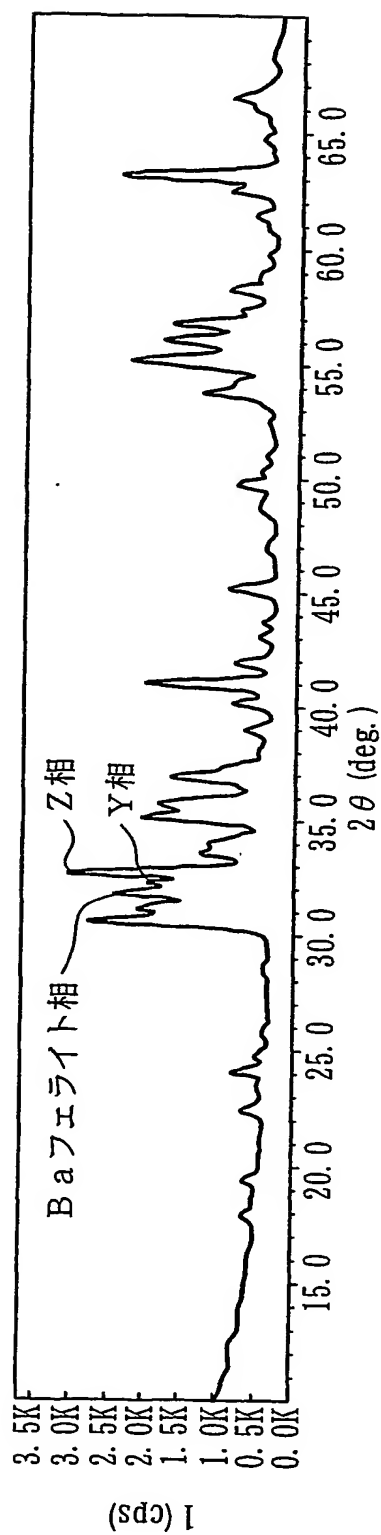
第 4 図





5/45

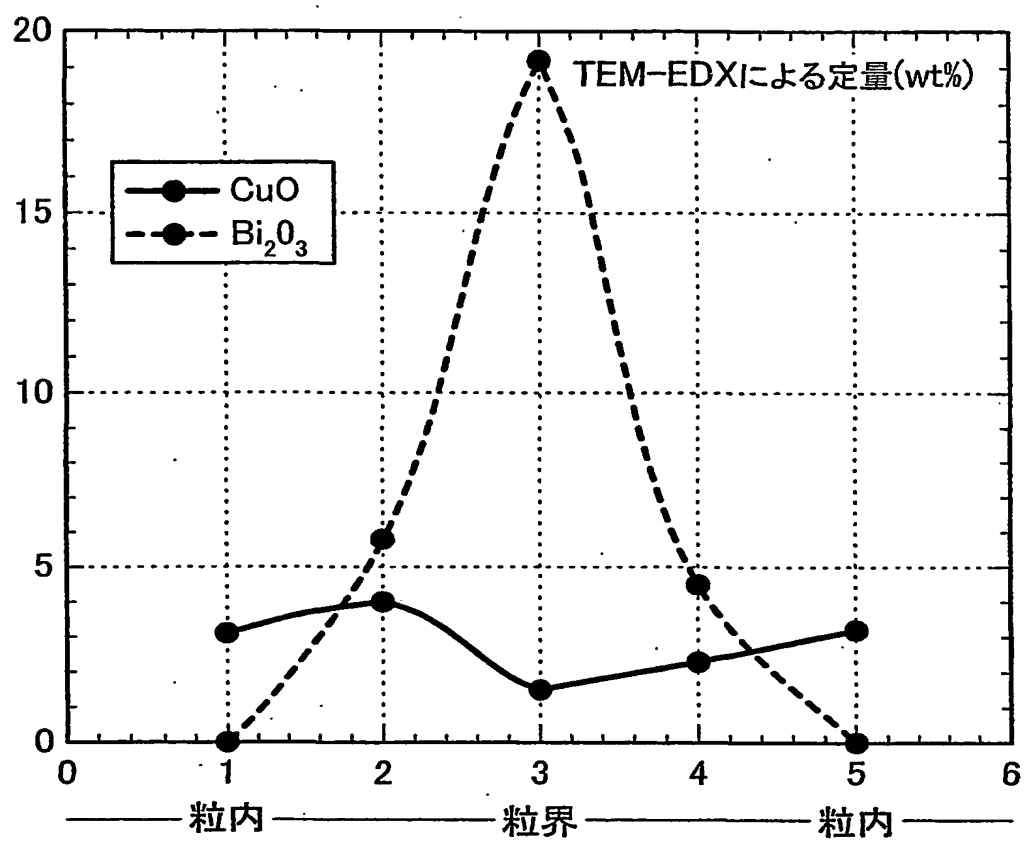
第 5 図





6/45

第 6 図

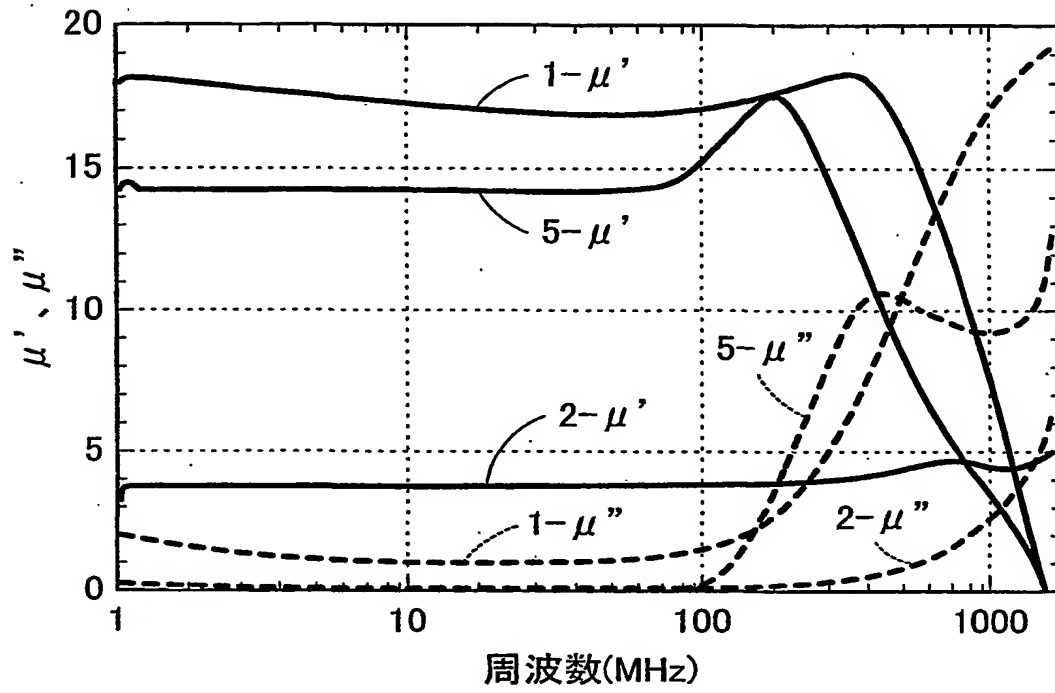






7/45

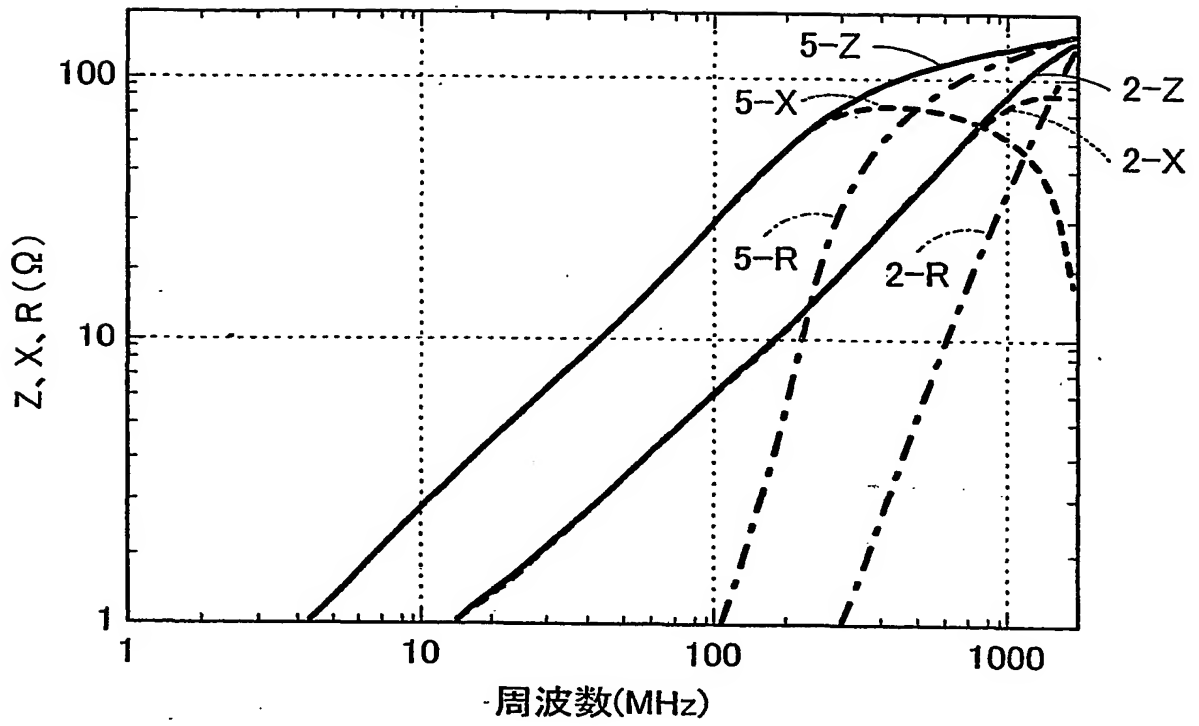
第 7 図





8/45

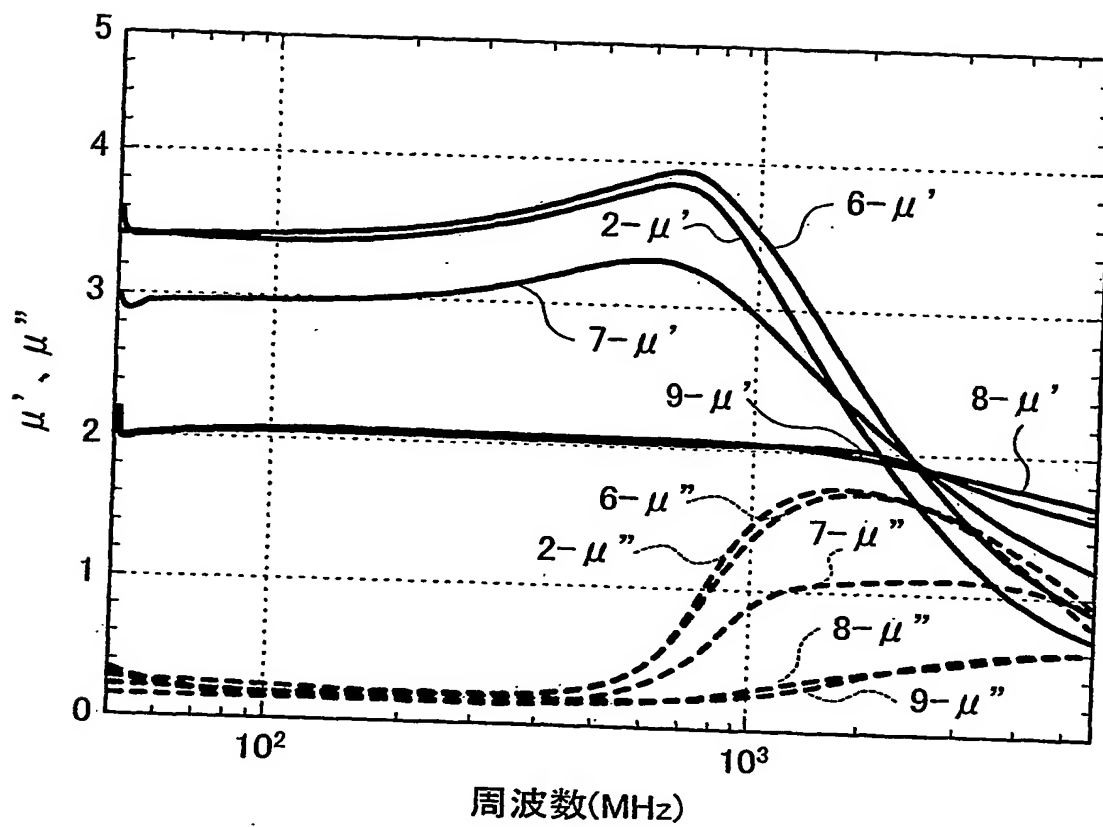
第 8 図





9/45

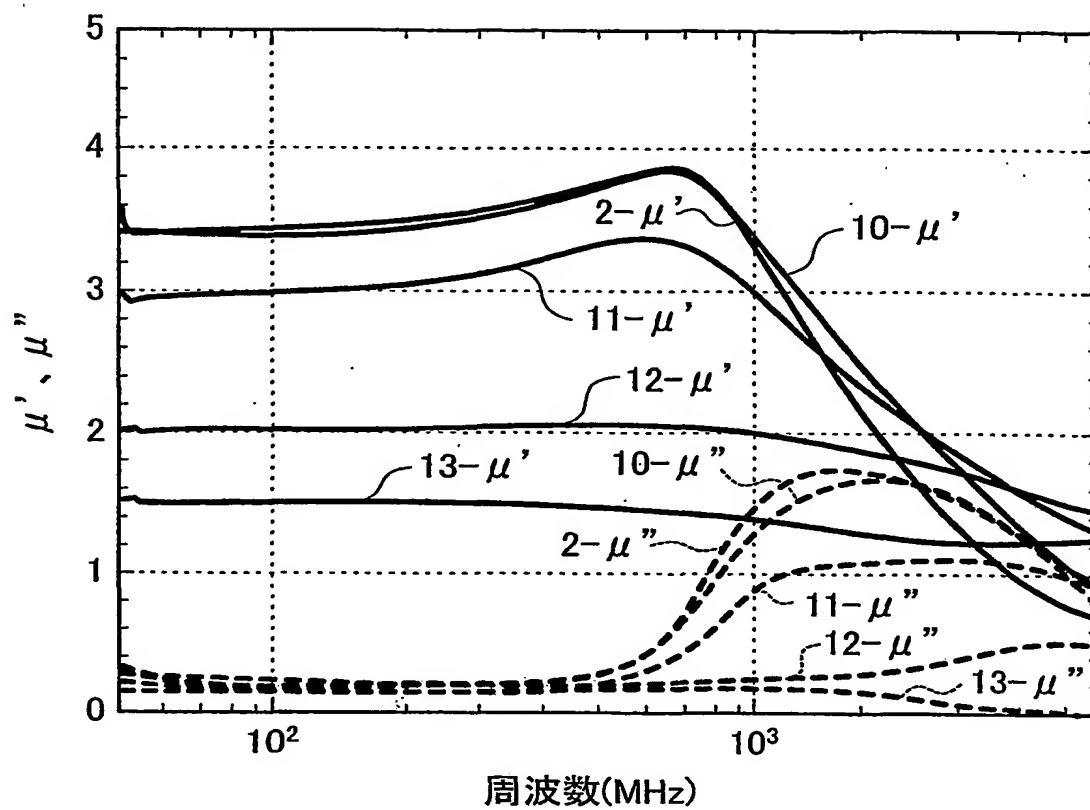
第 9 图





10/45

第 10 図

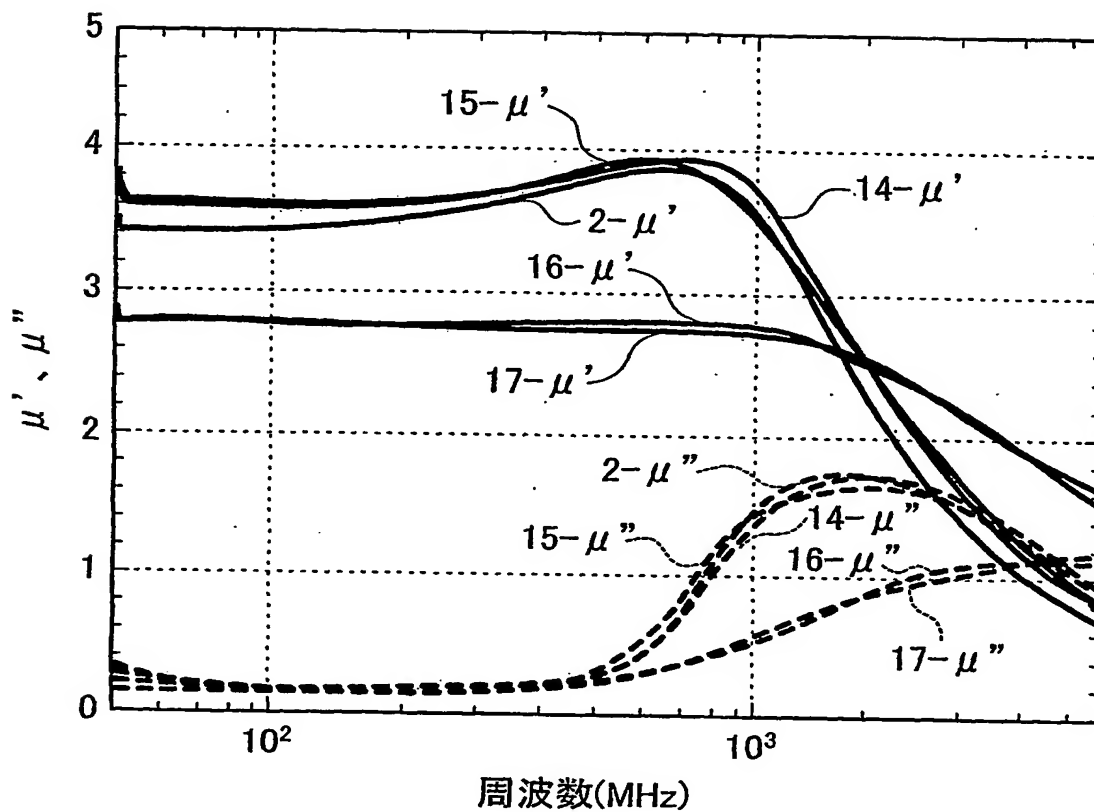


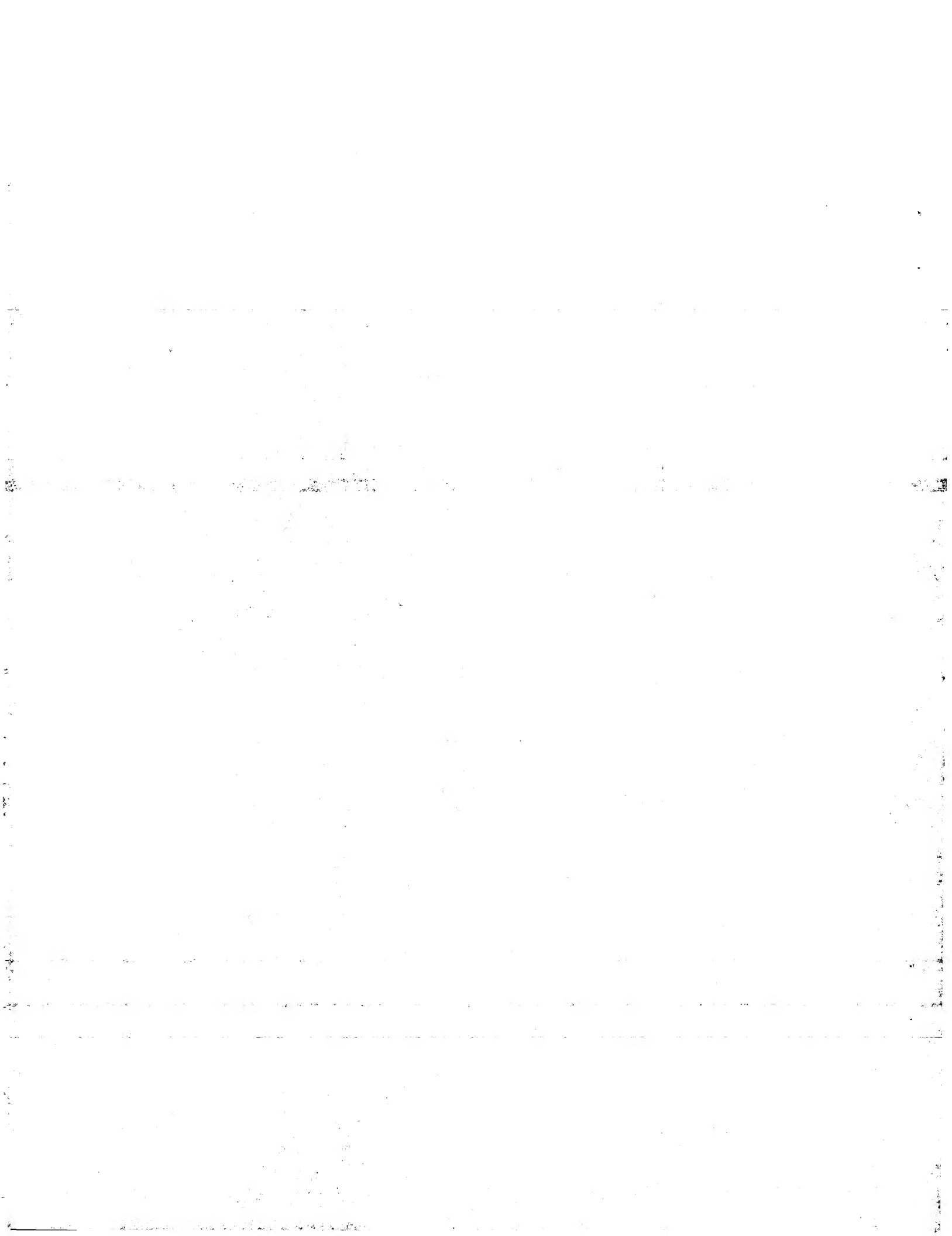




11/45

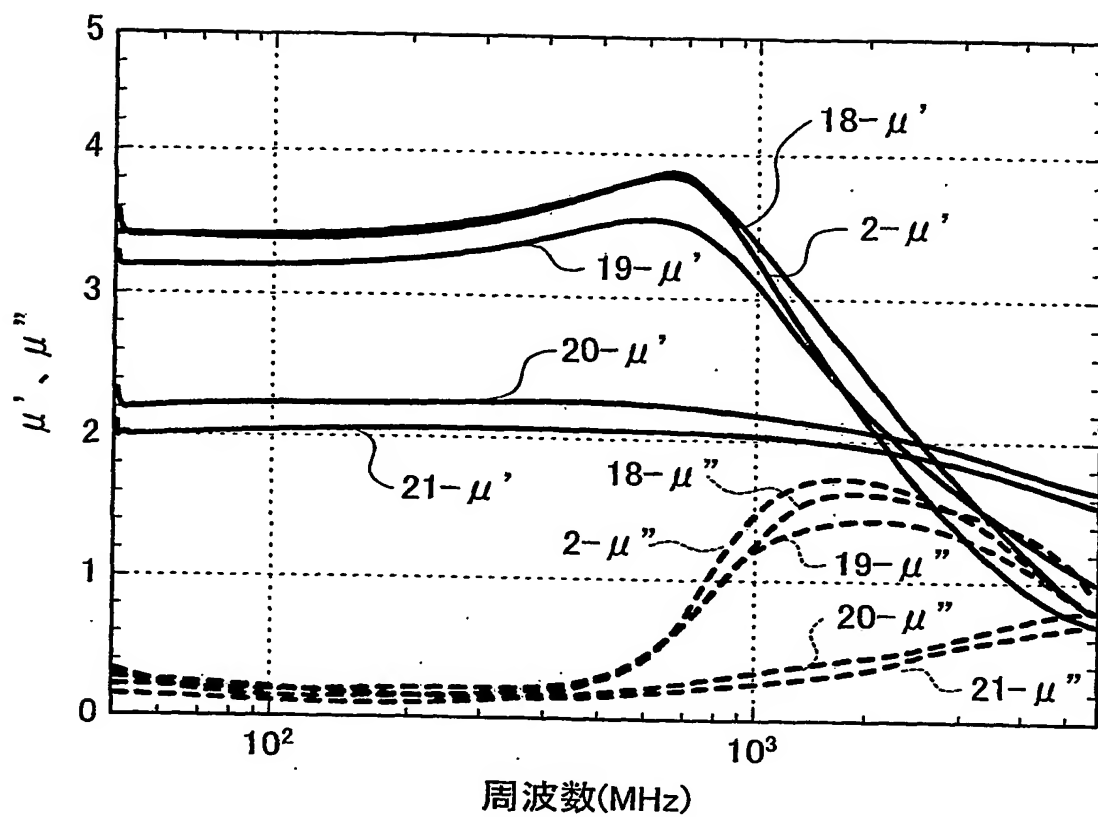
第 11 图

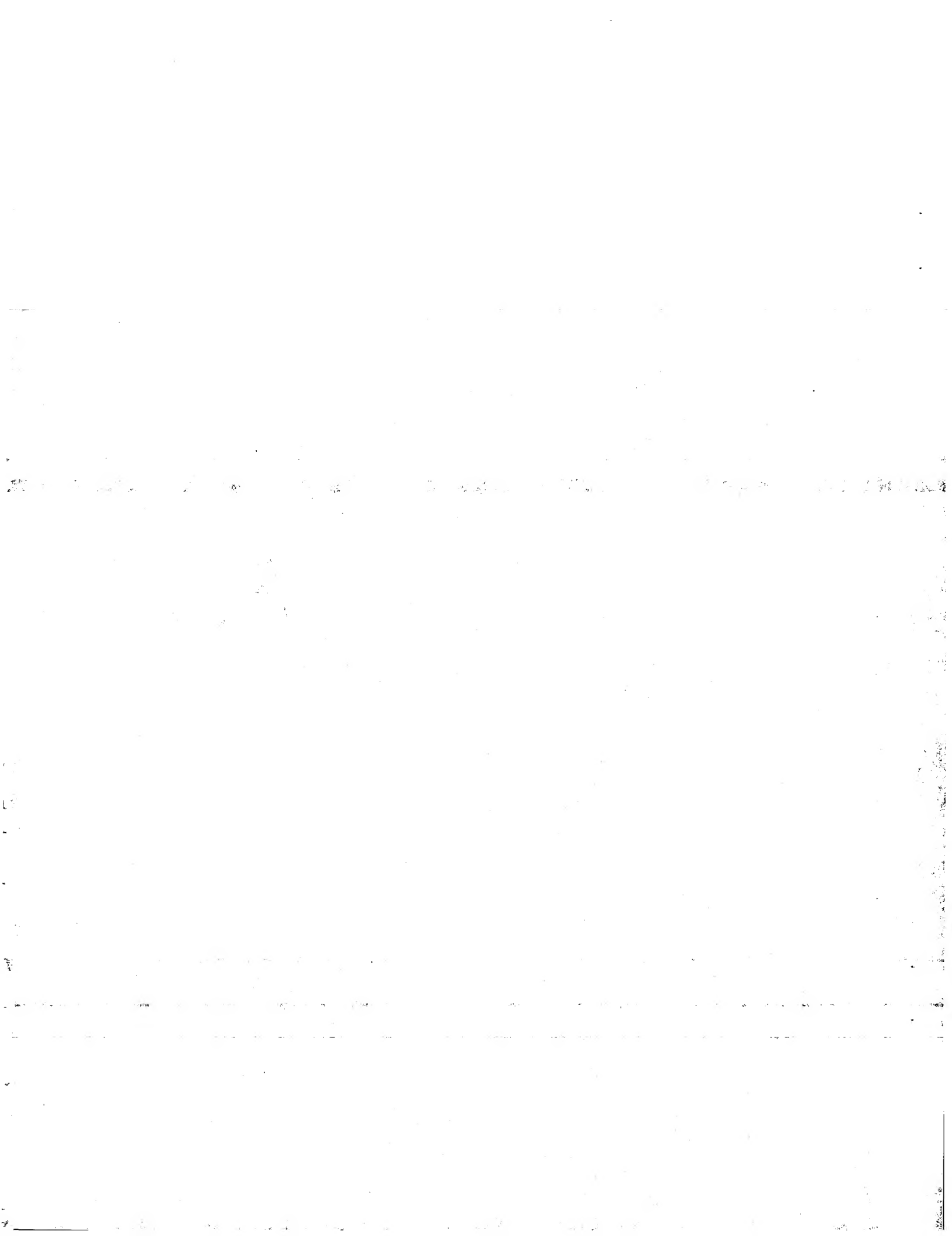




12/45

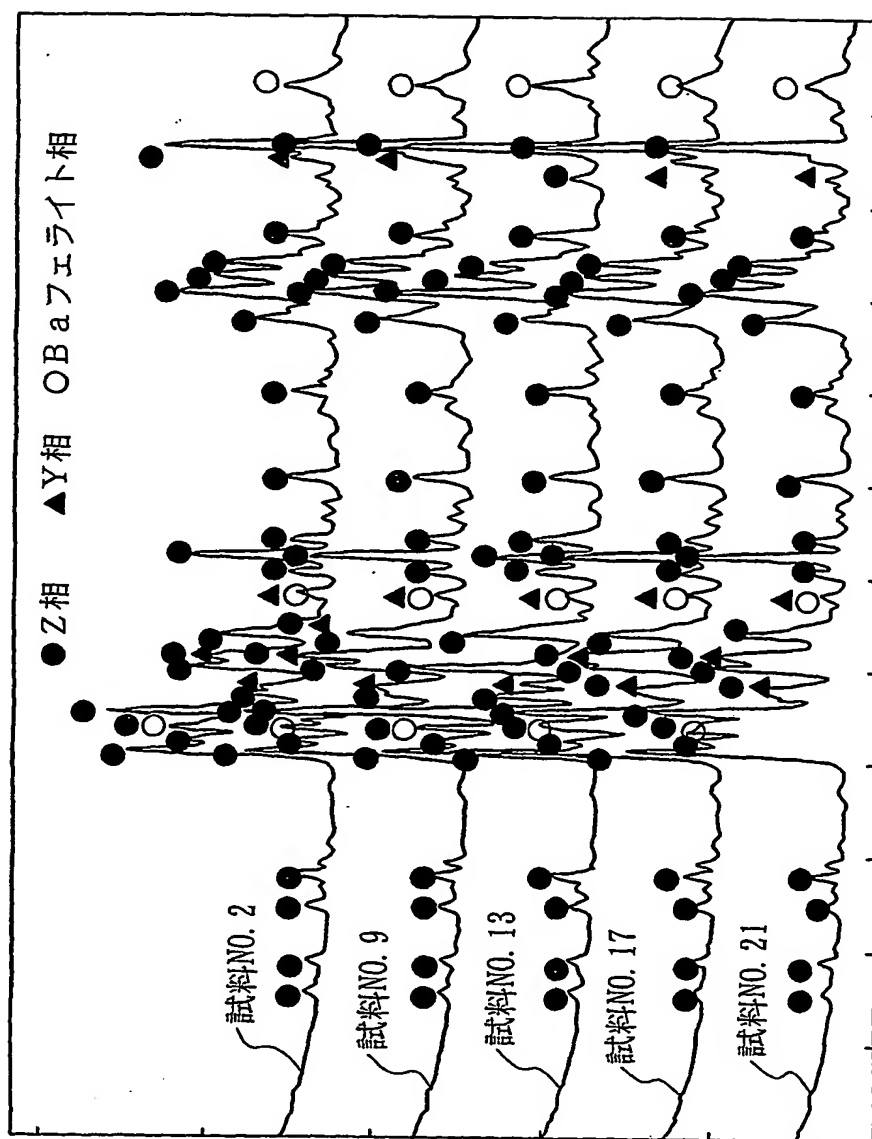
第 12 図

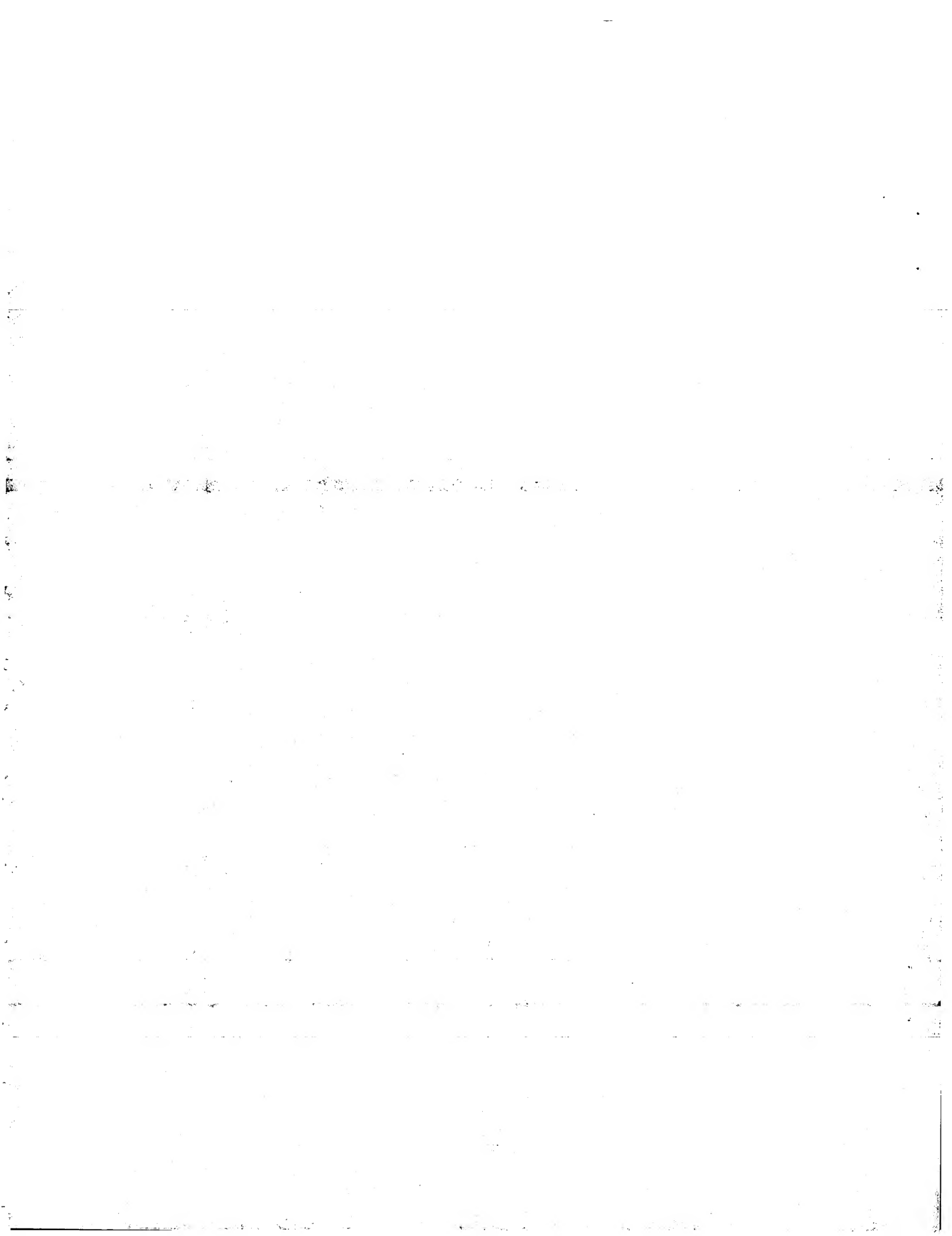




13/45

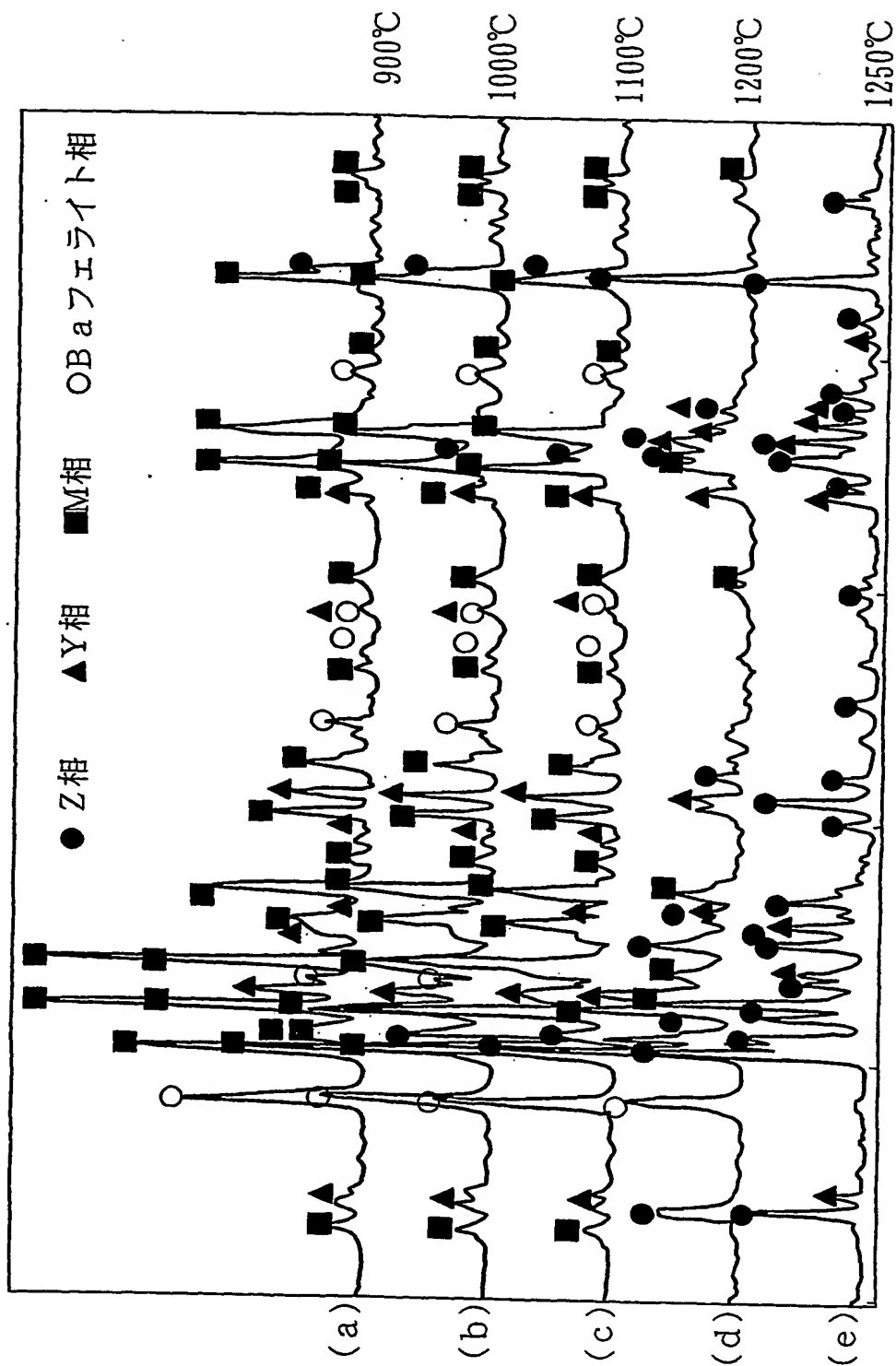
第 13 図





14/45

第 14 図

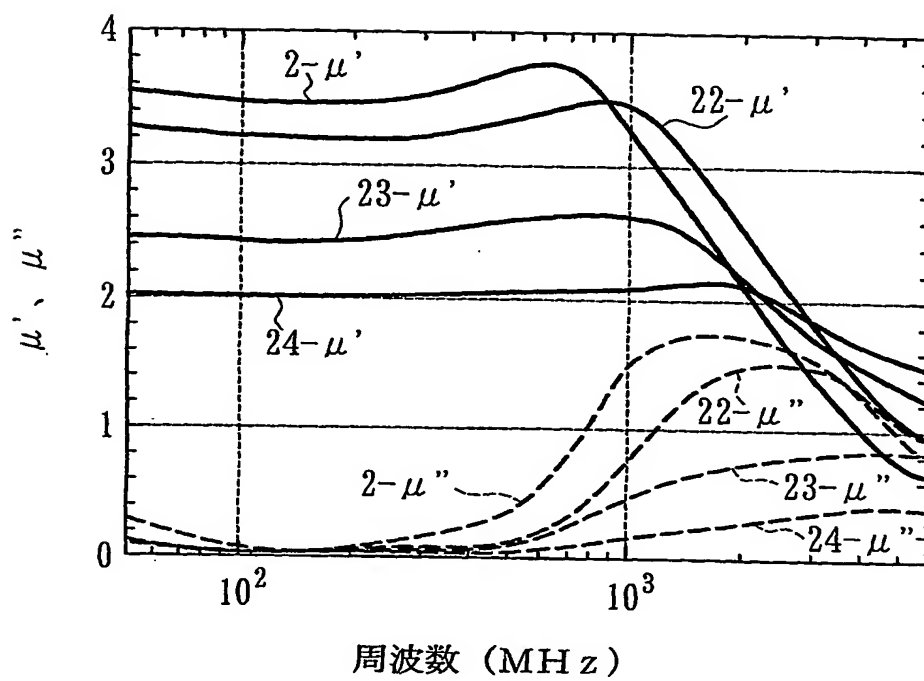






15/45

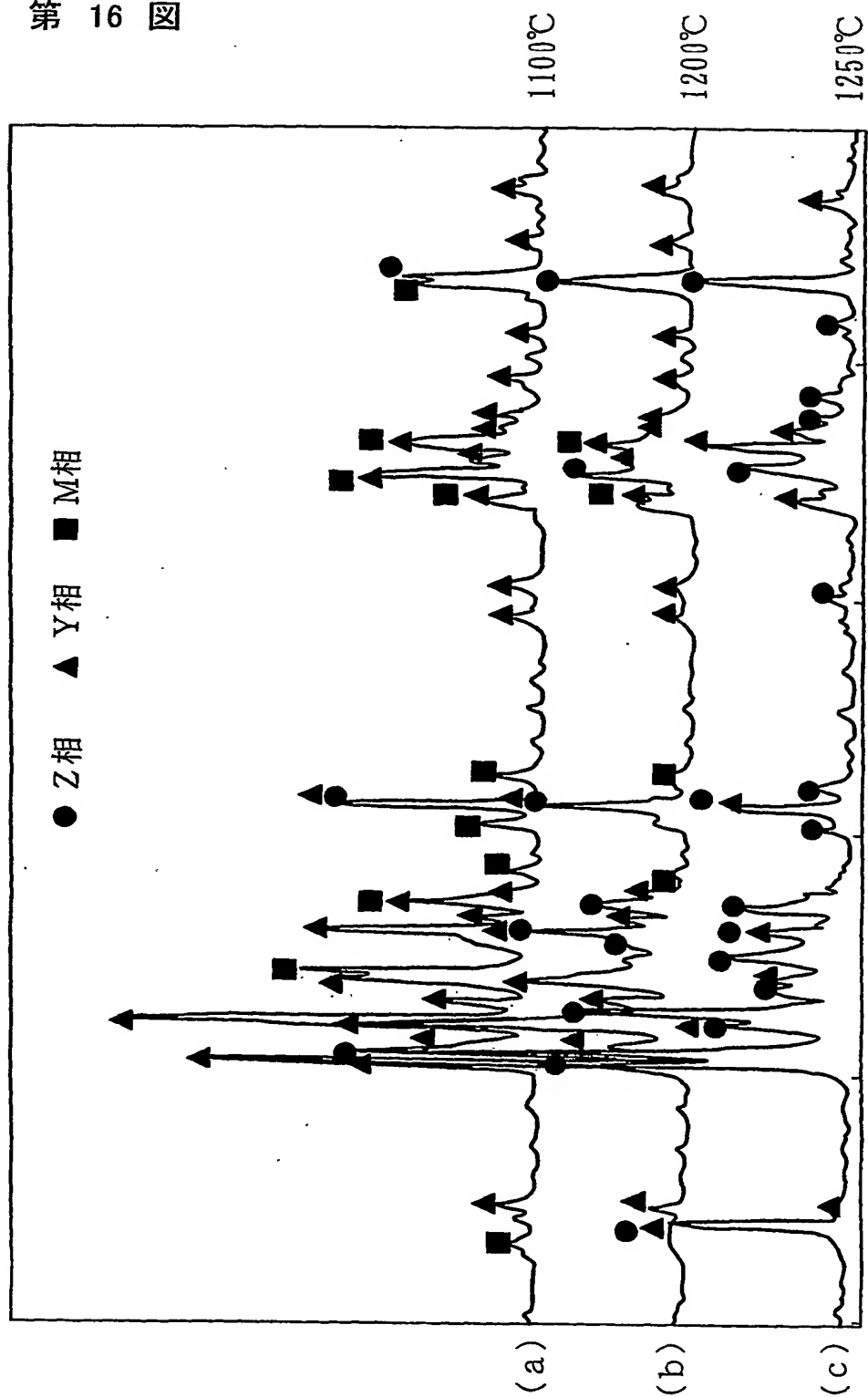
第 15 図





16/45

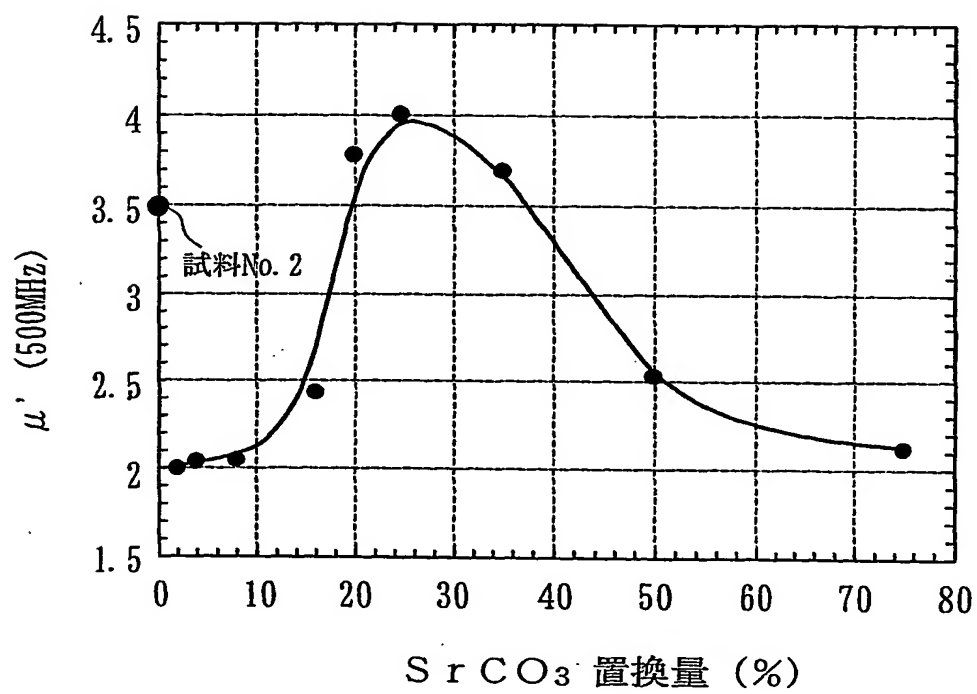
第 16 図

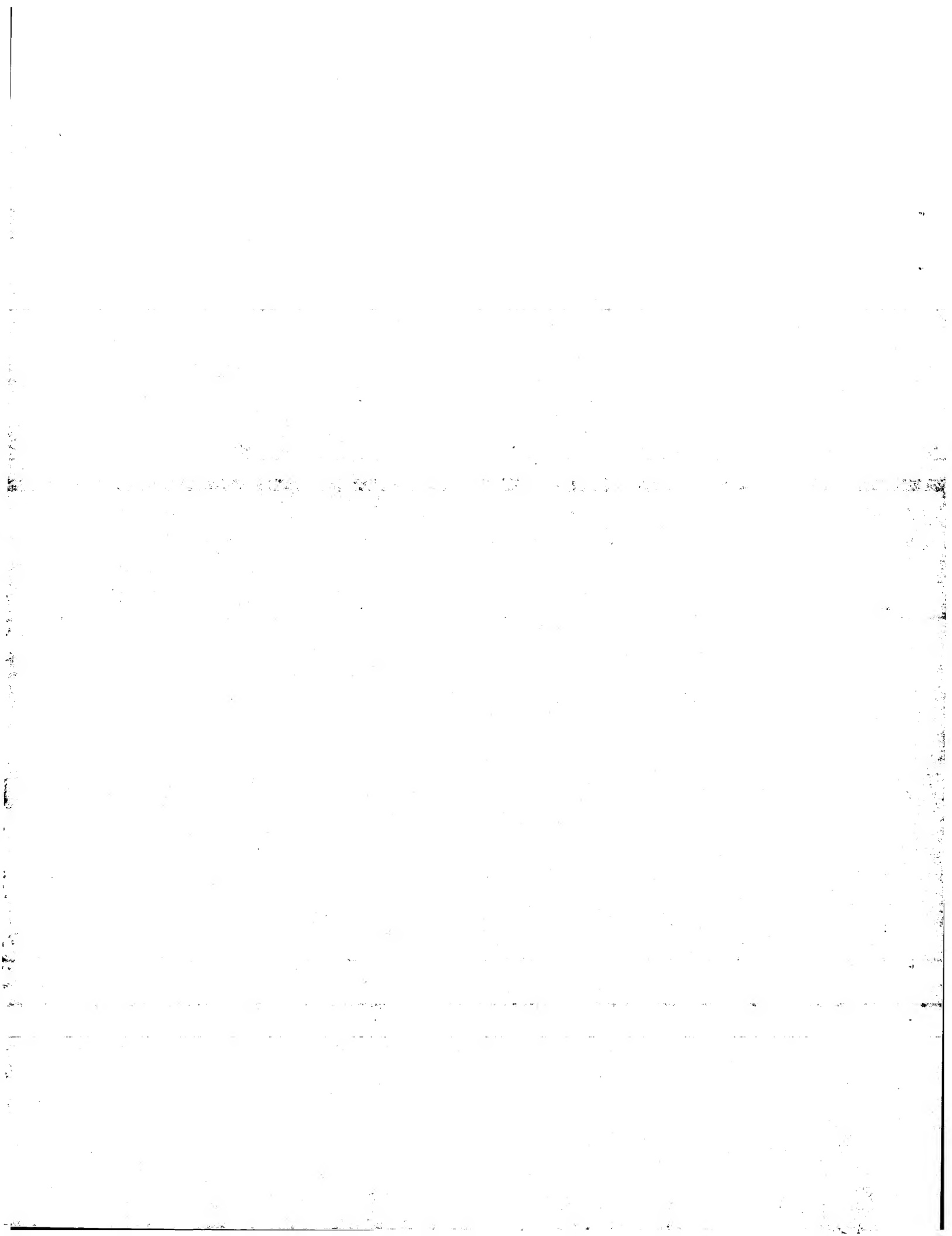




17/45

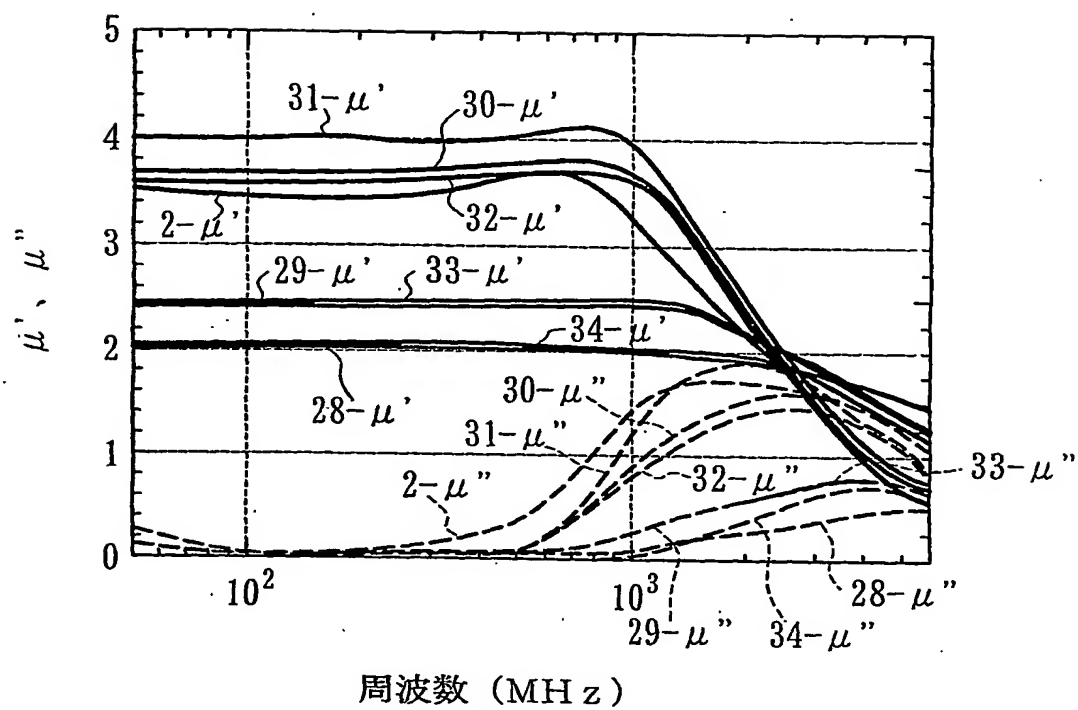
第 17 図





18/45

第 18 図

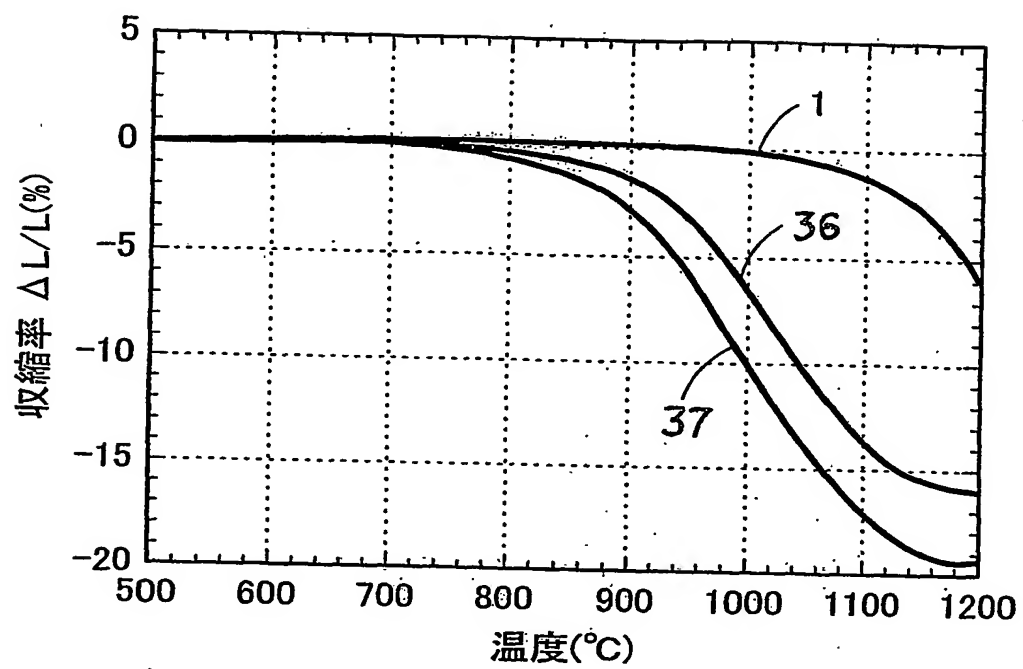




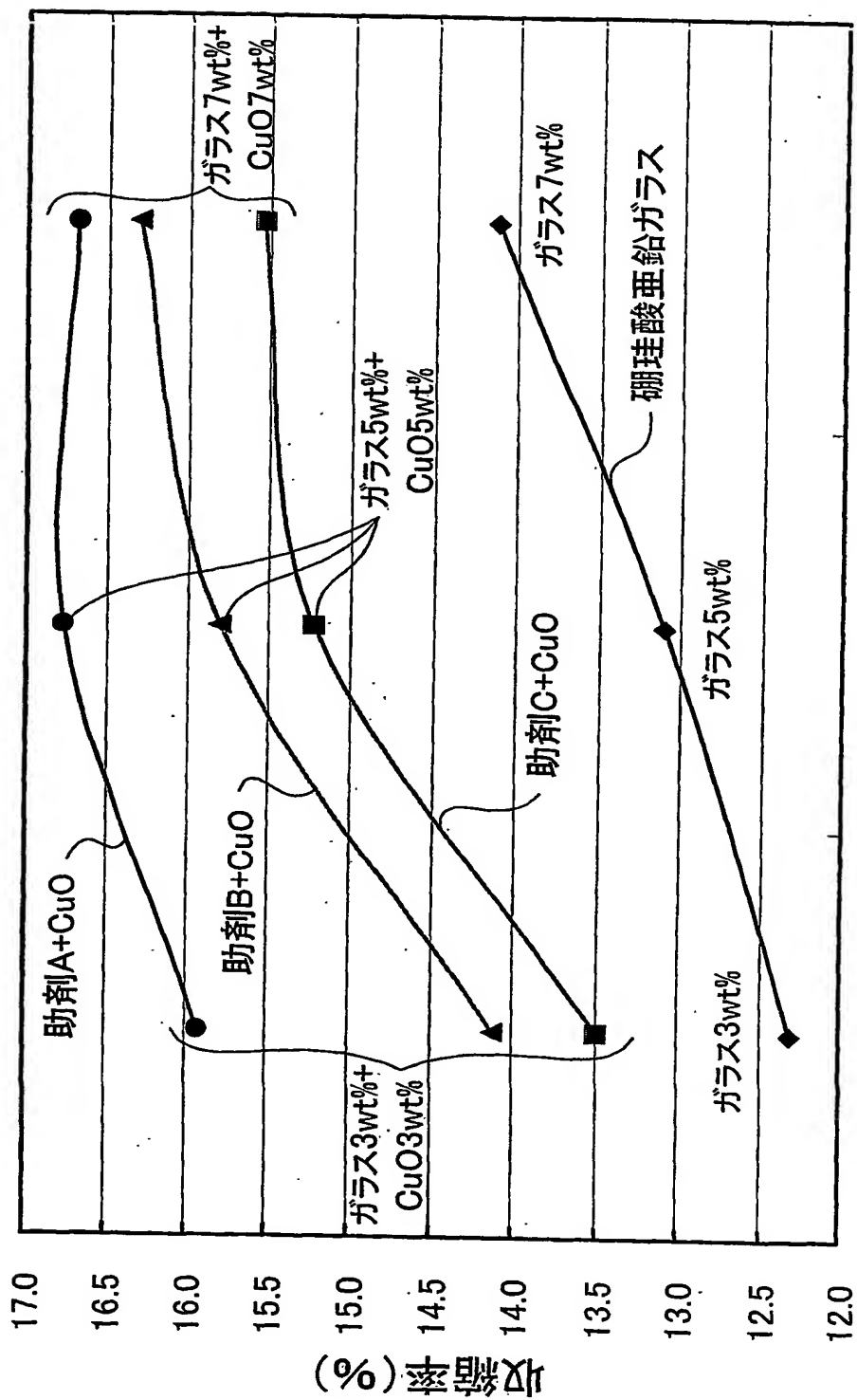


19/45

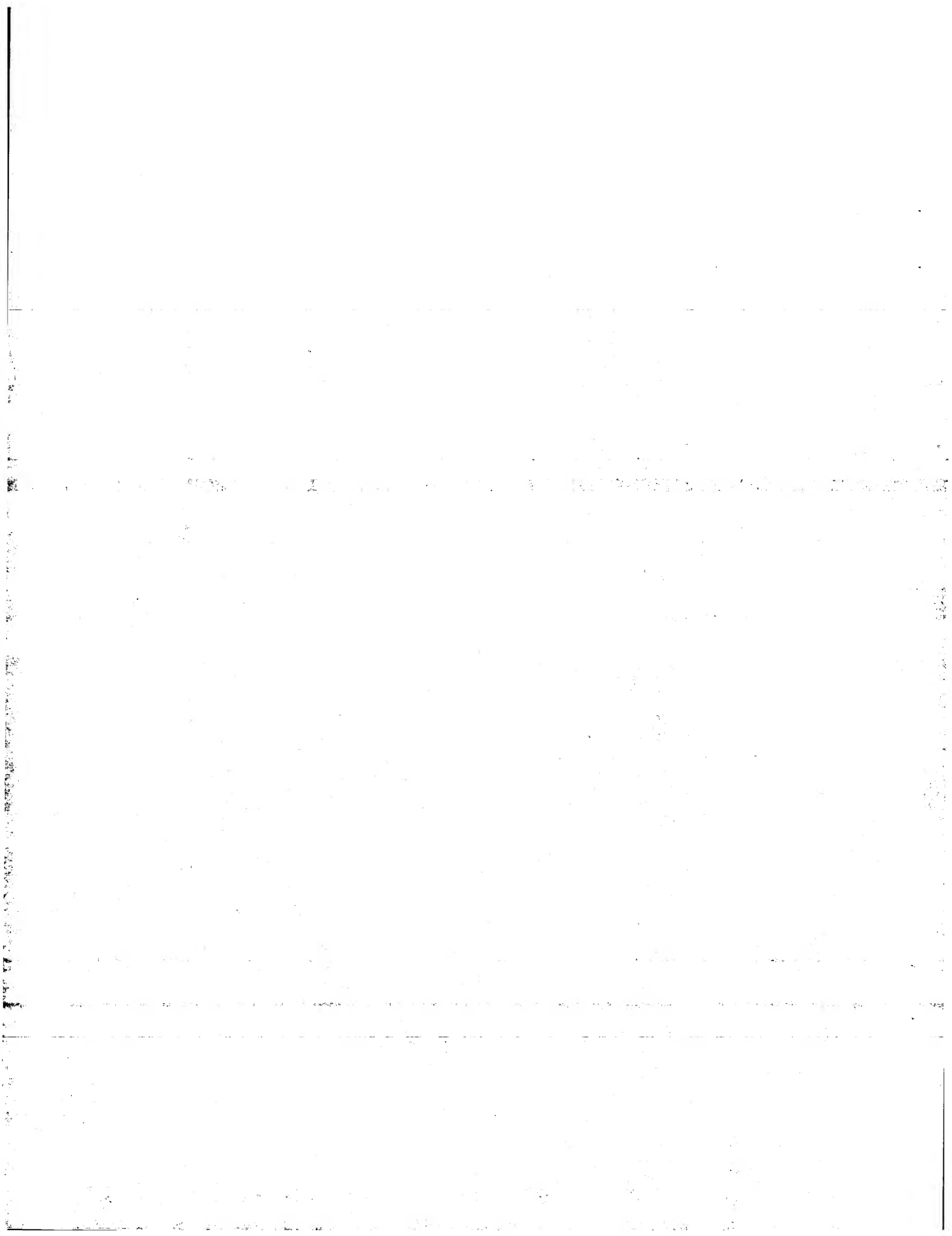
第 19 図





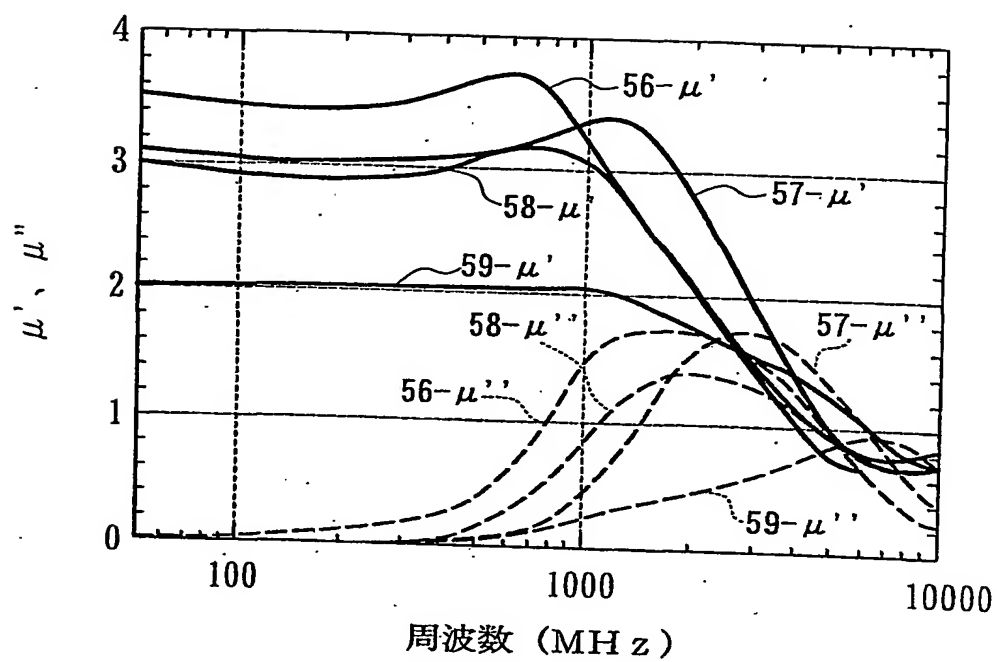


添加量 (wt%)



21/45

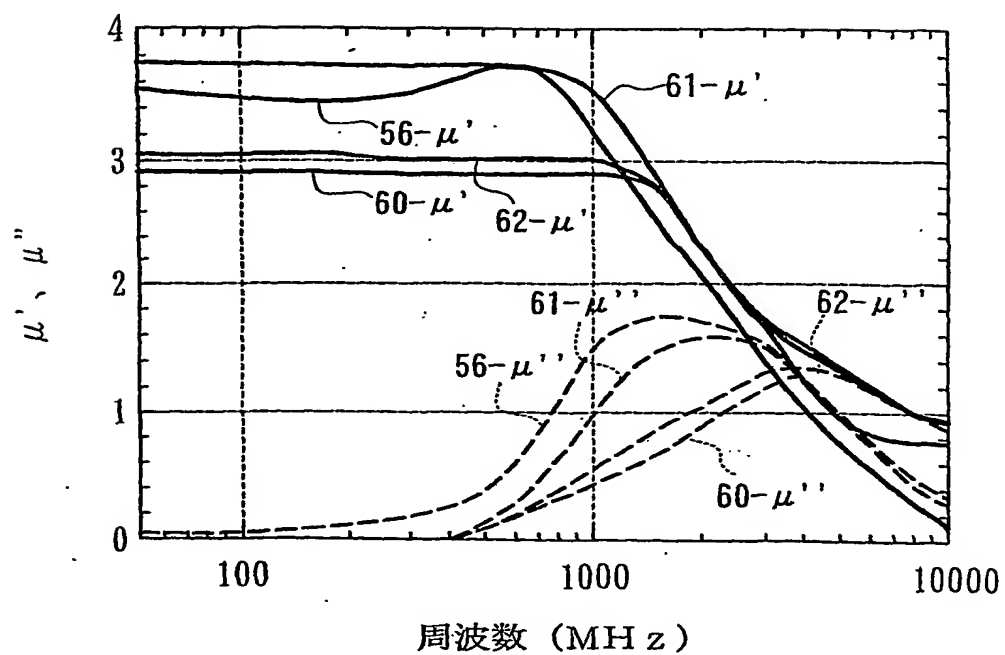
第 21 図





22/45

第 22 図

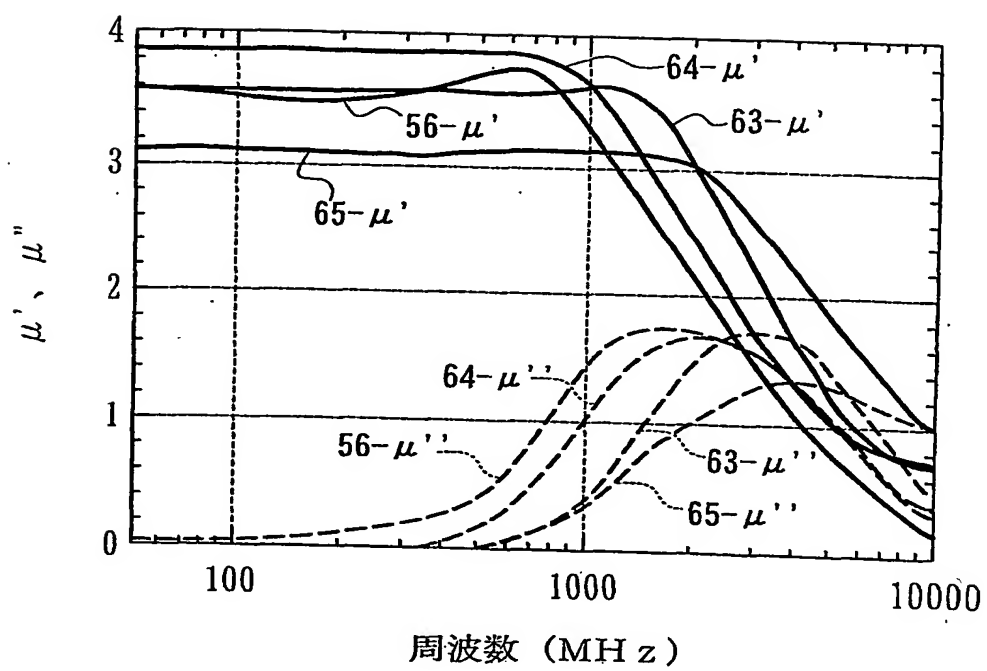


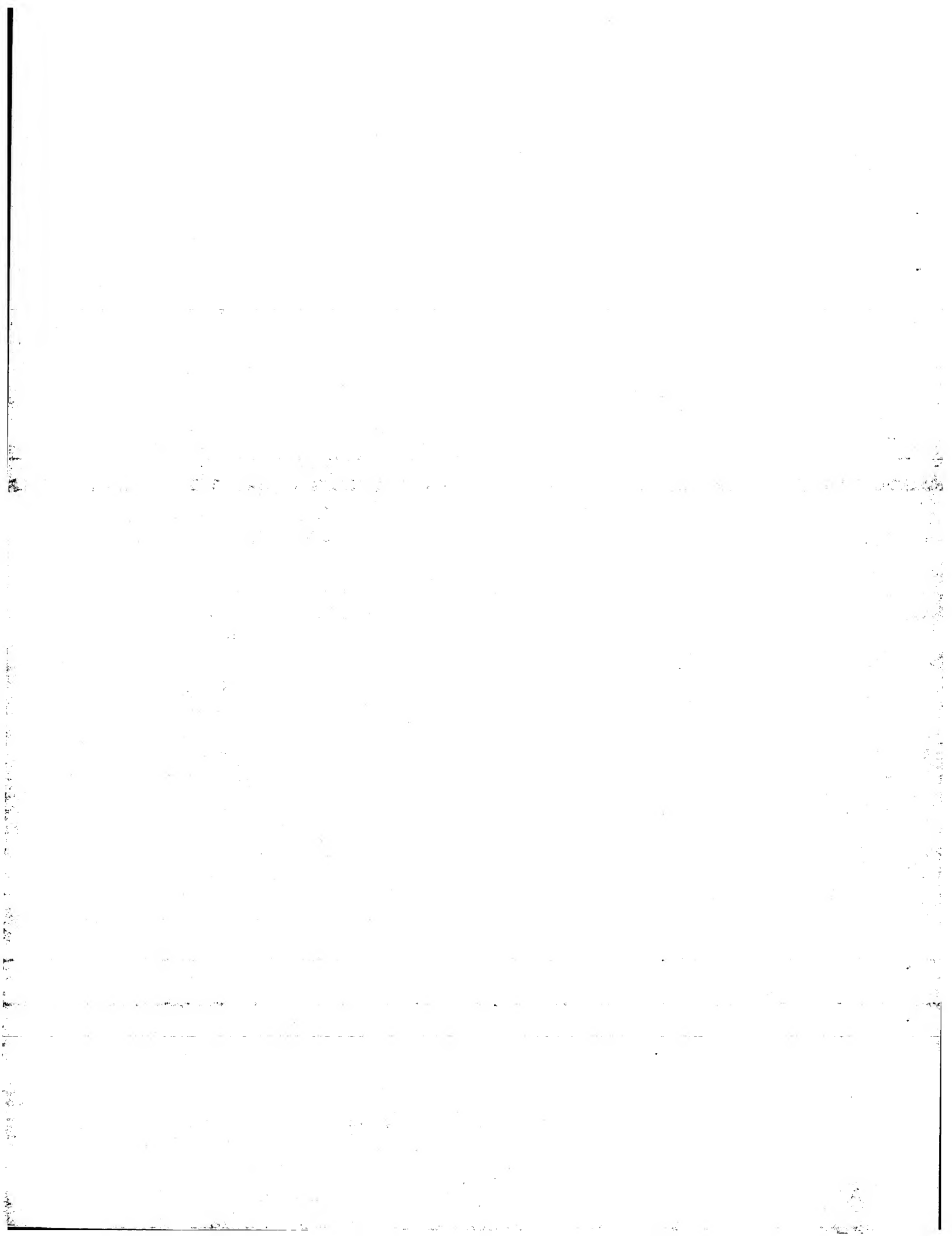




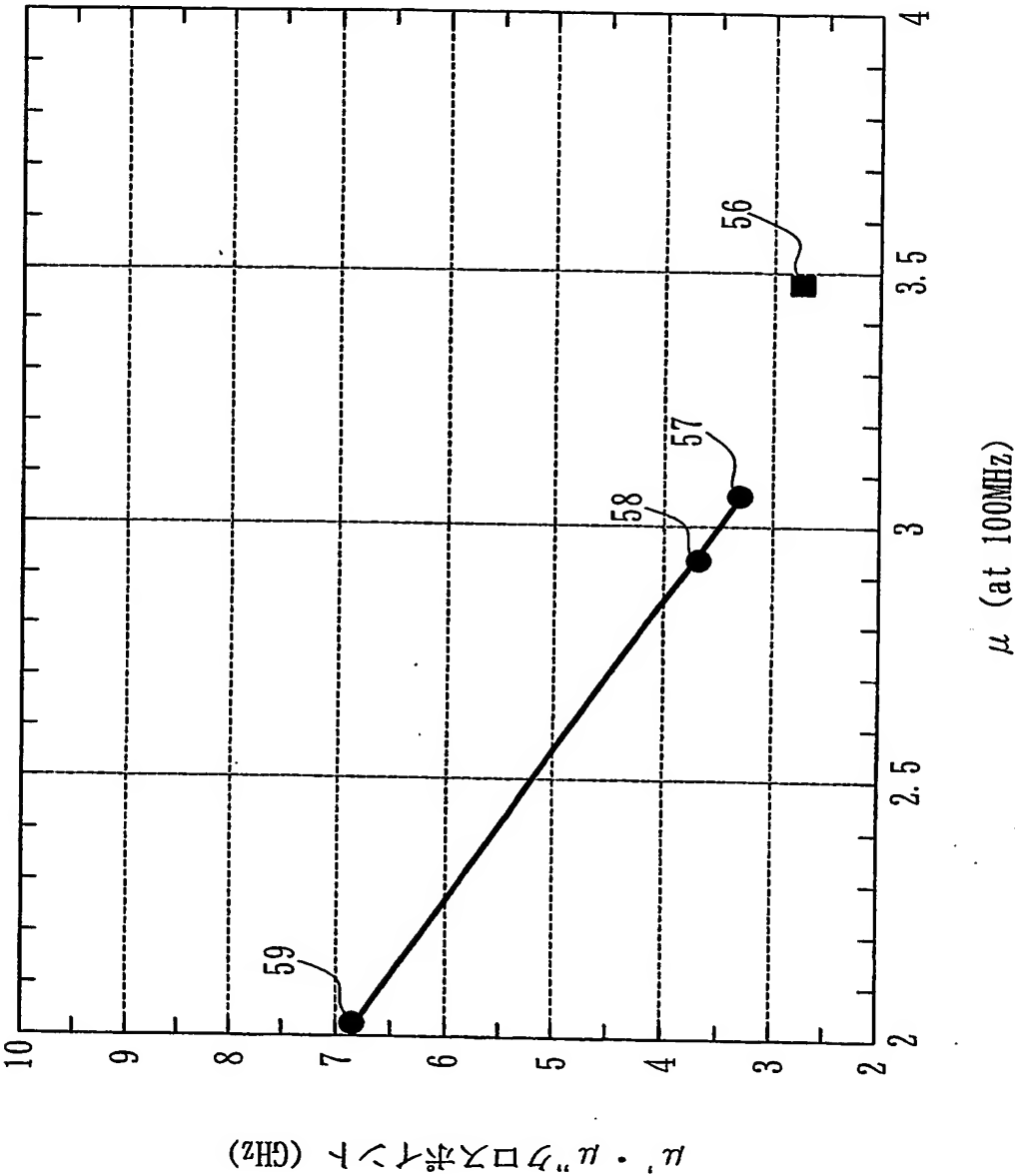
23/45

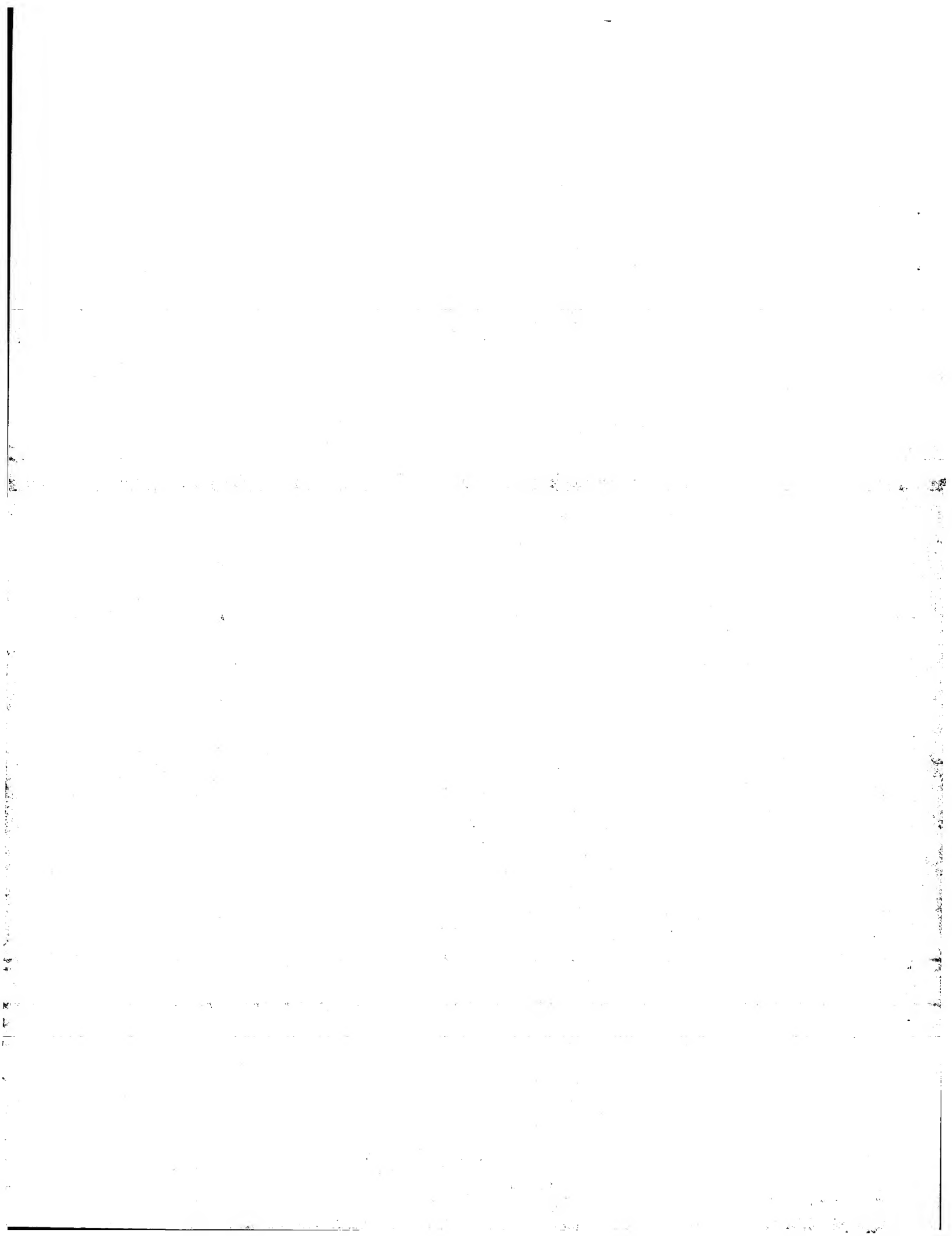
第 23 図





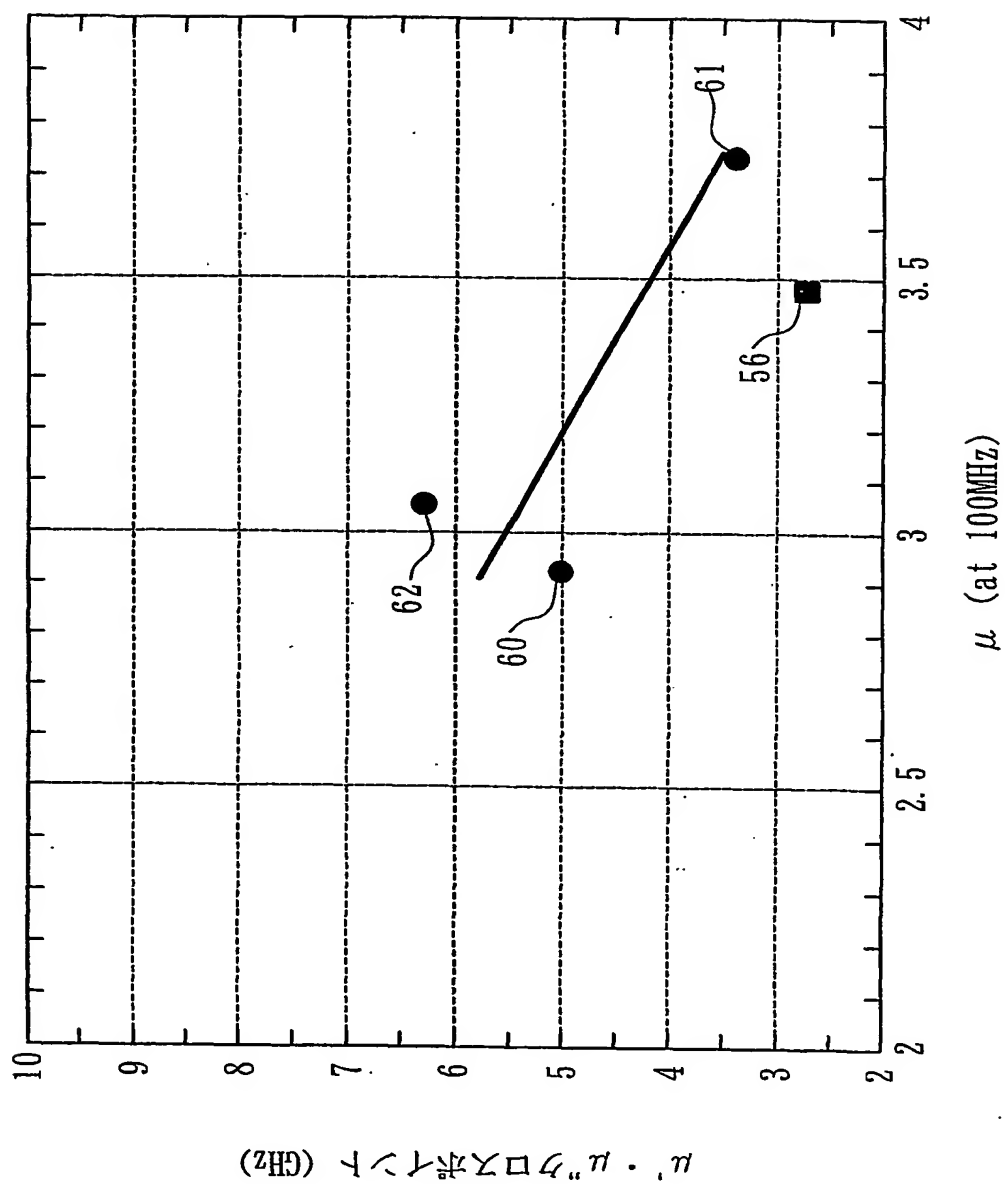
第 24 図





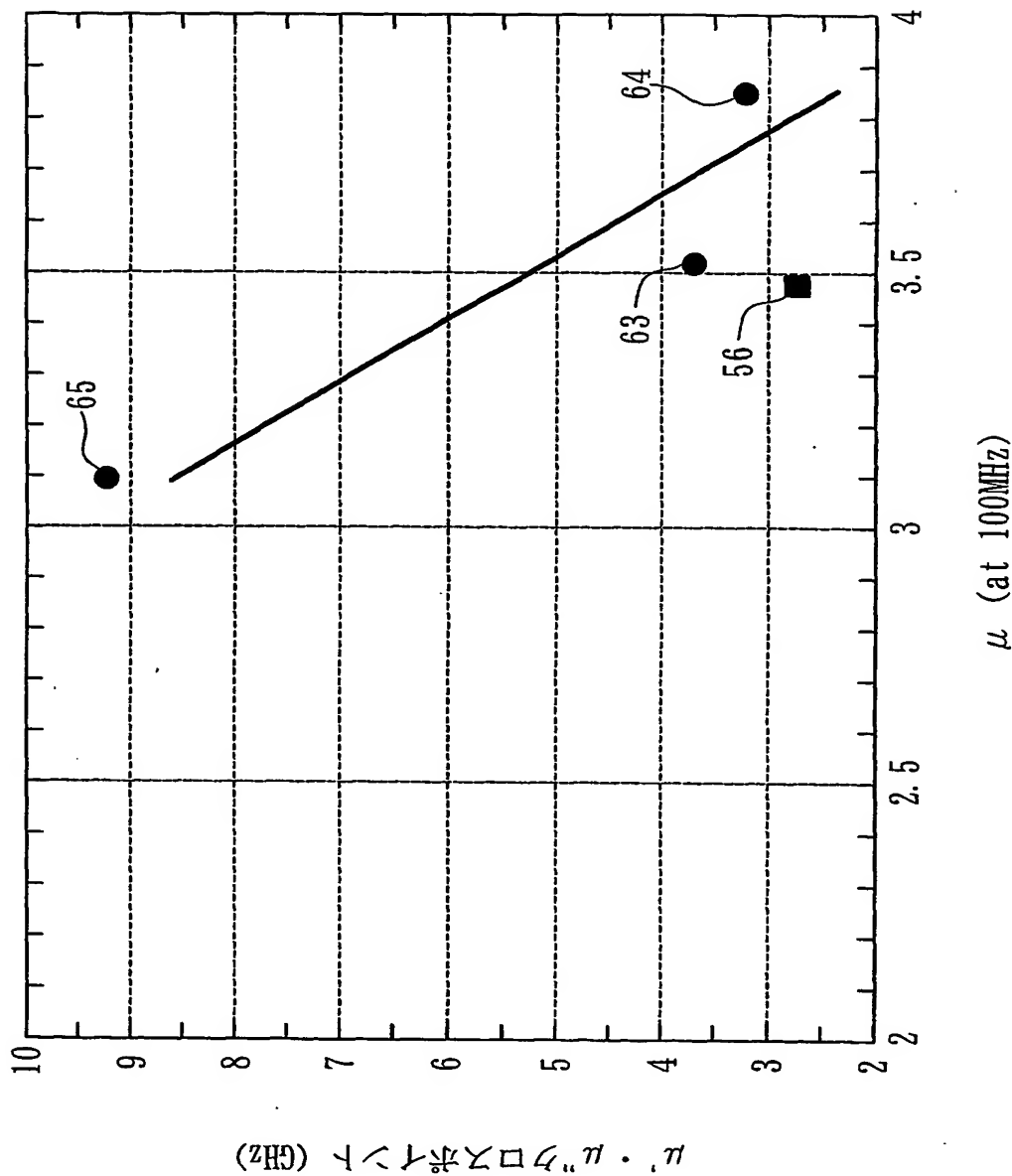
25/45

第 25 図





第 26 図



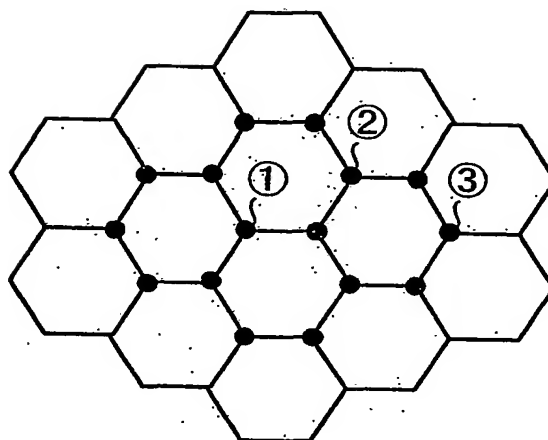




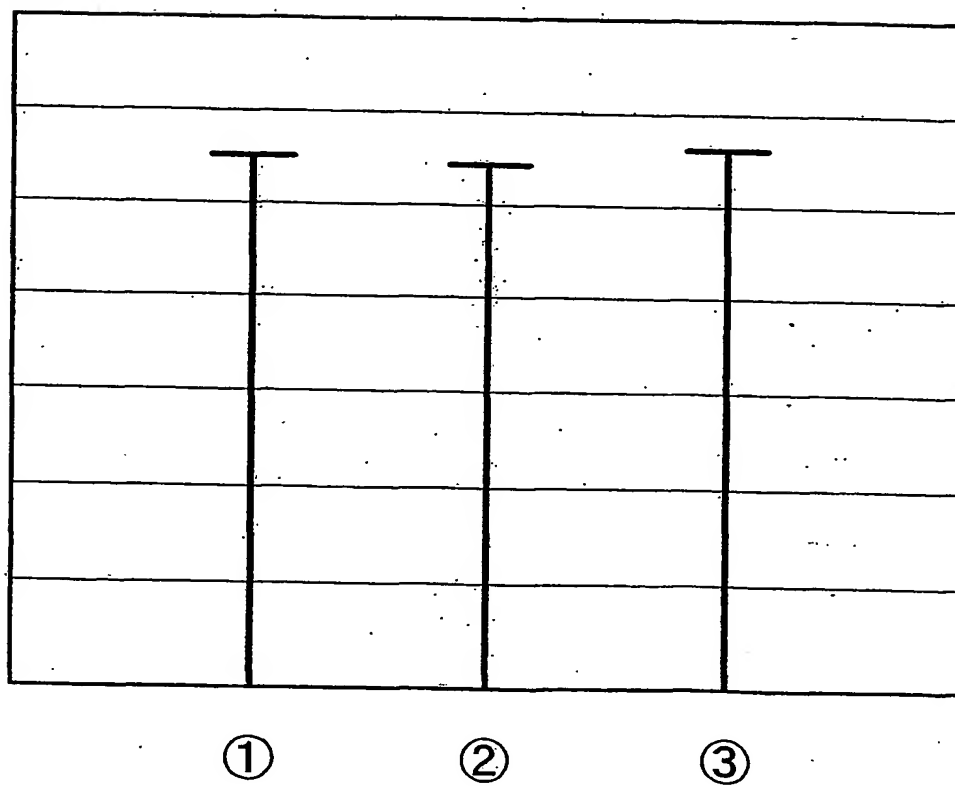
27/45

第 27 图

(a)



(b)

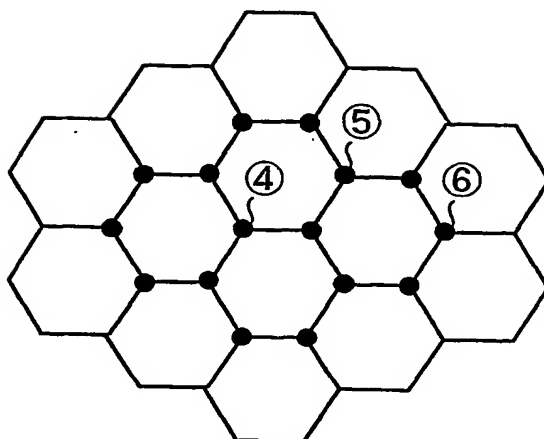




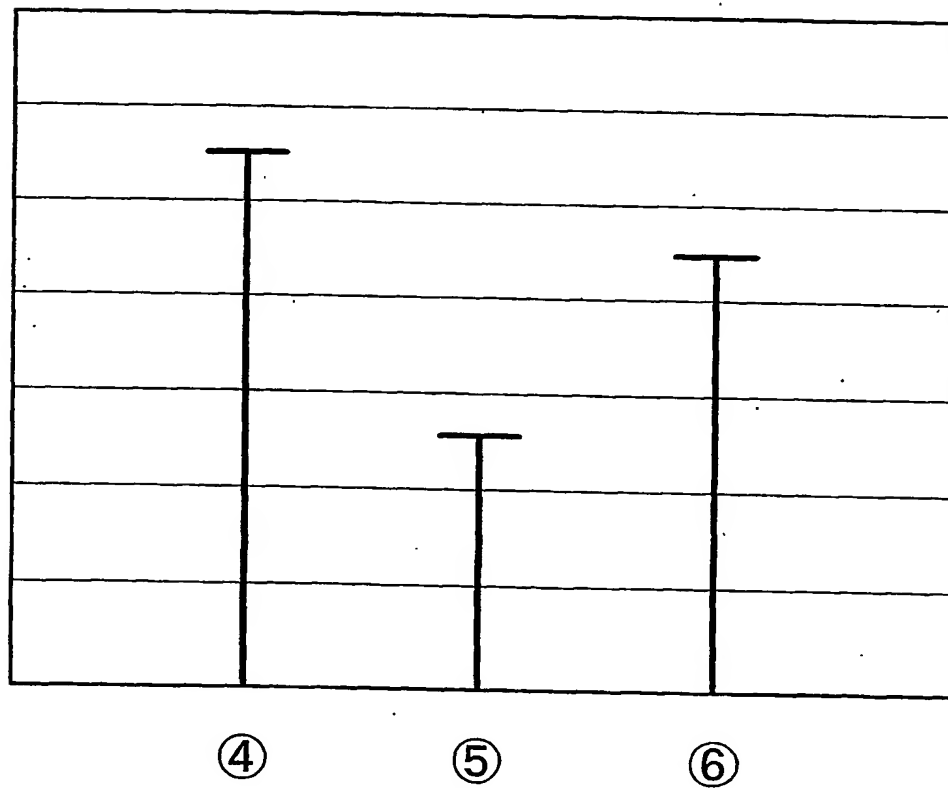
28/45

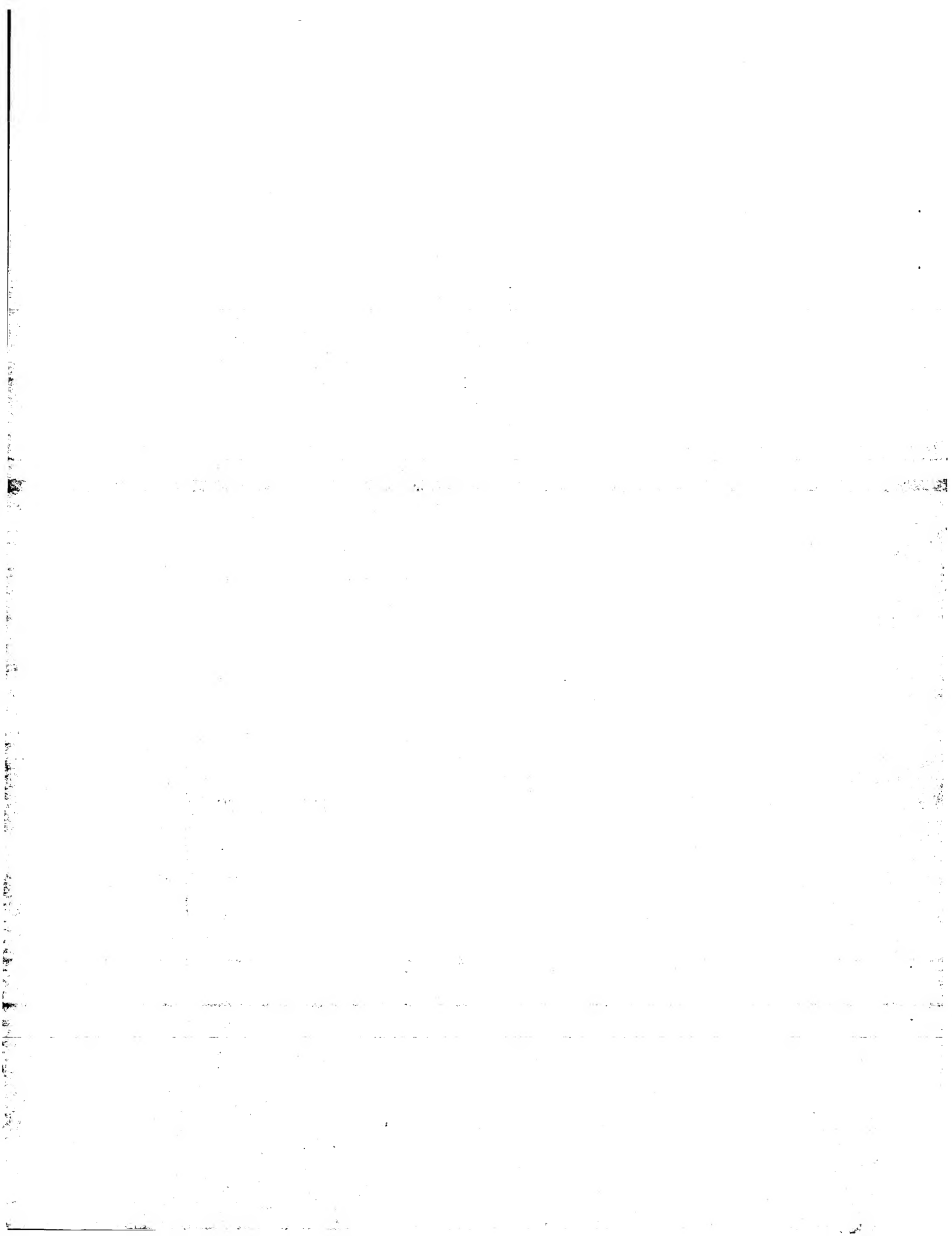
第 28 図

(a)



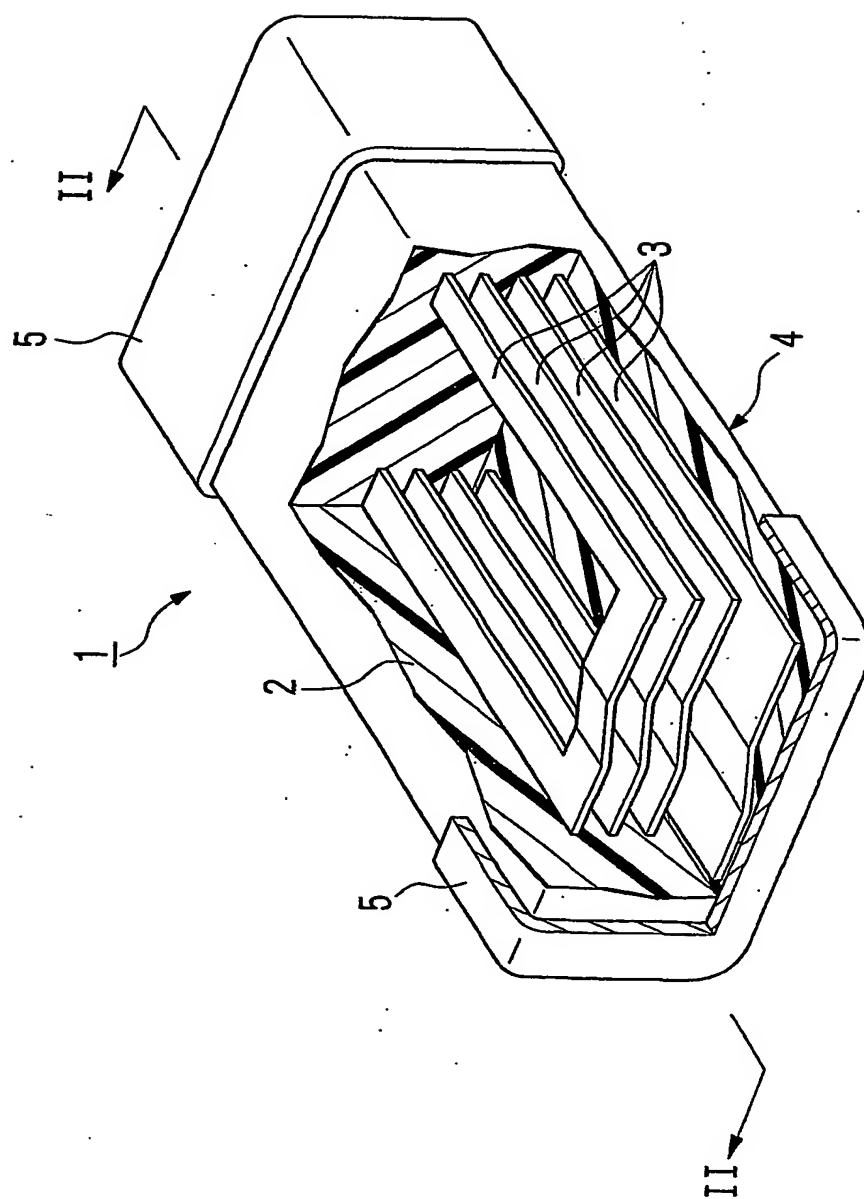
(b)

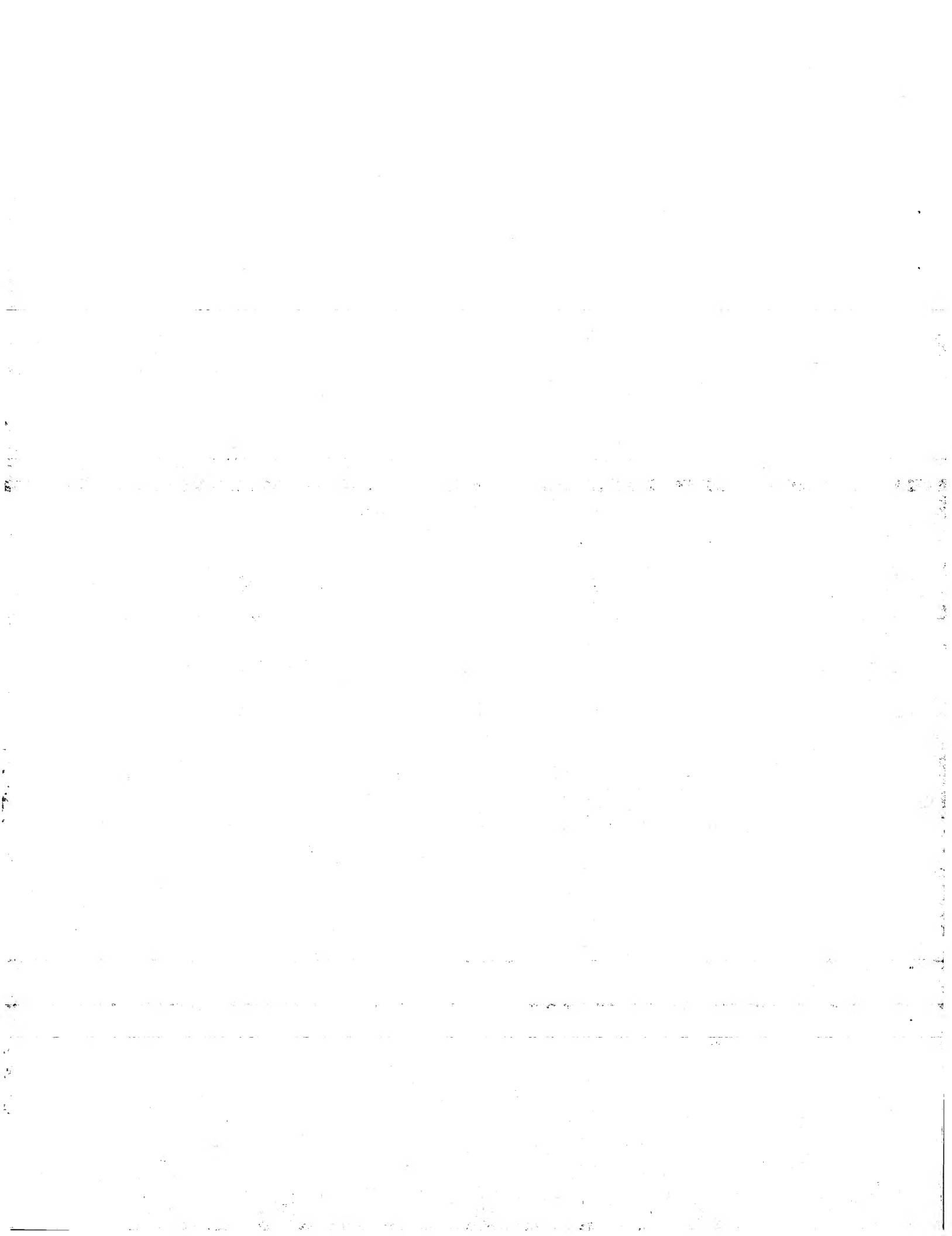




29/45

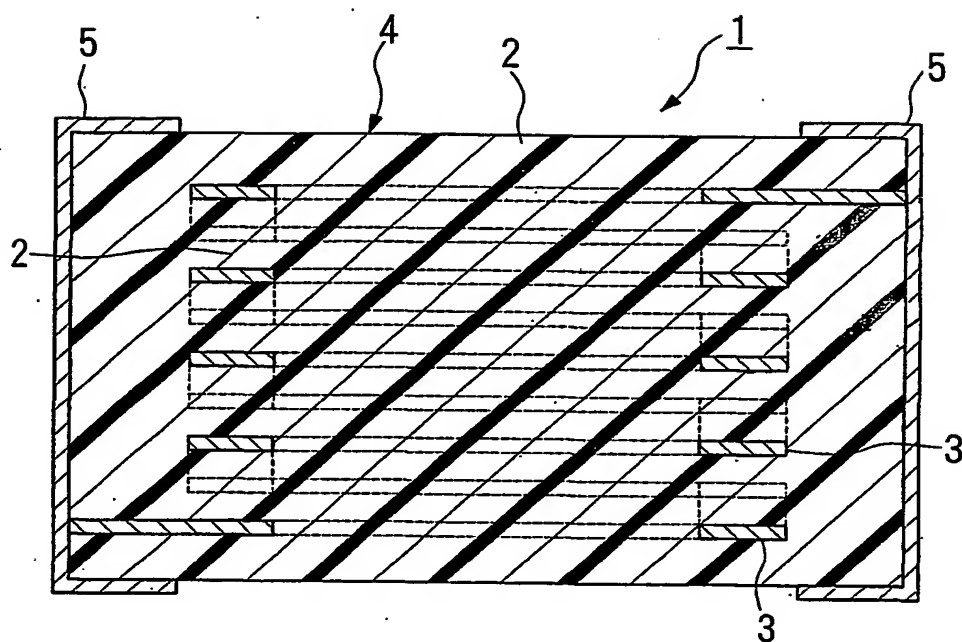
第 29 図





30/45

第 30 図

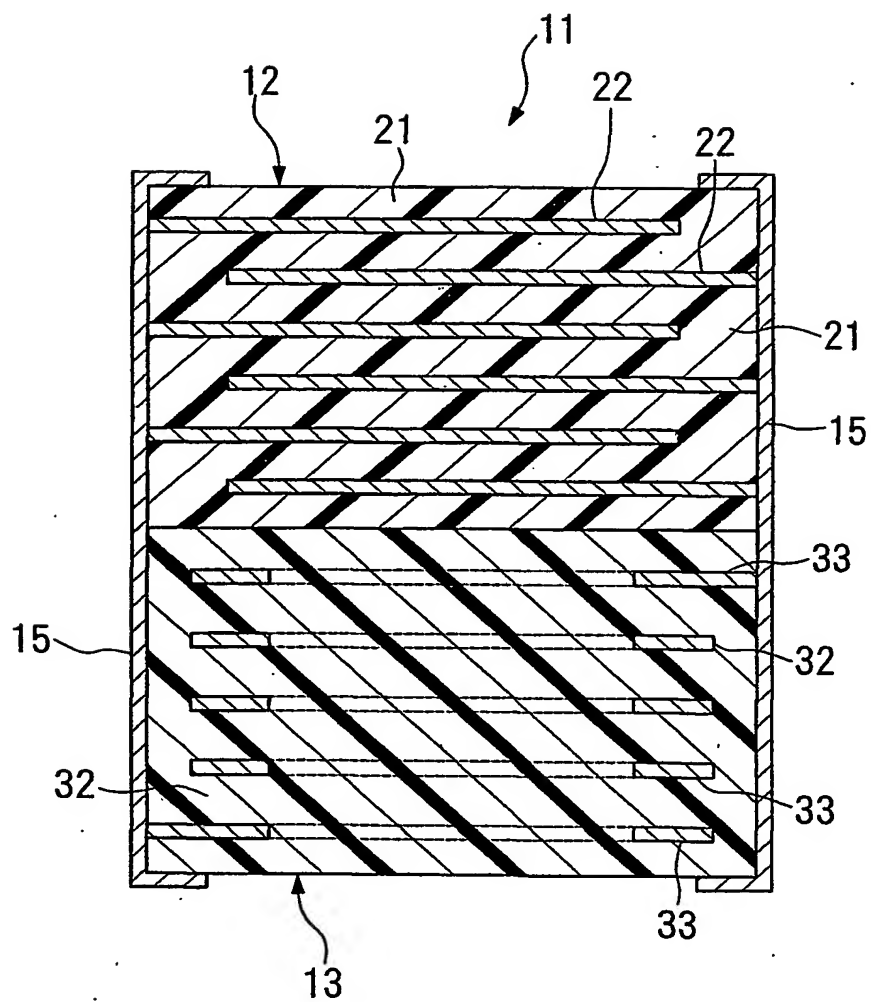


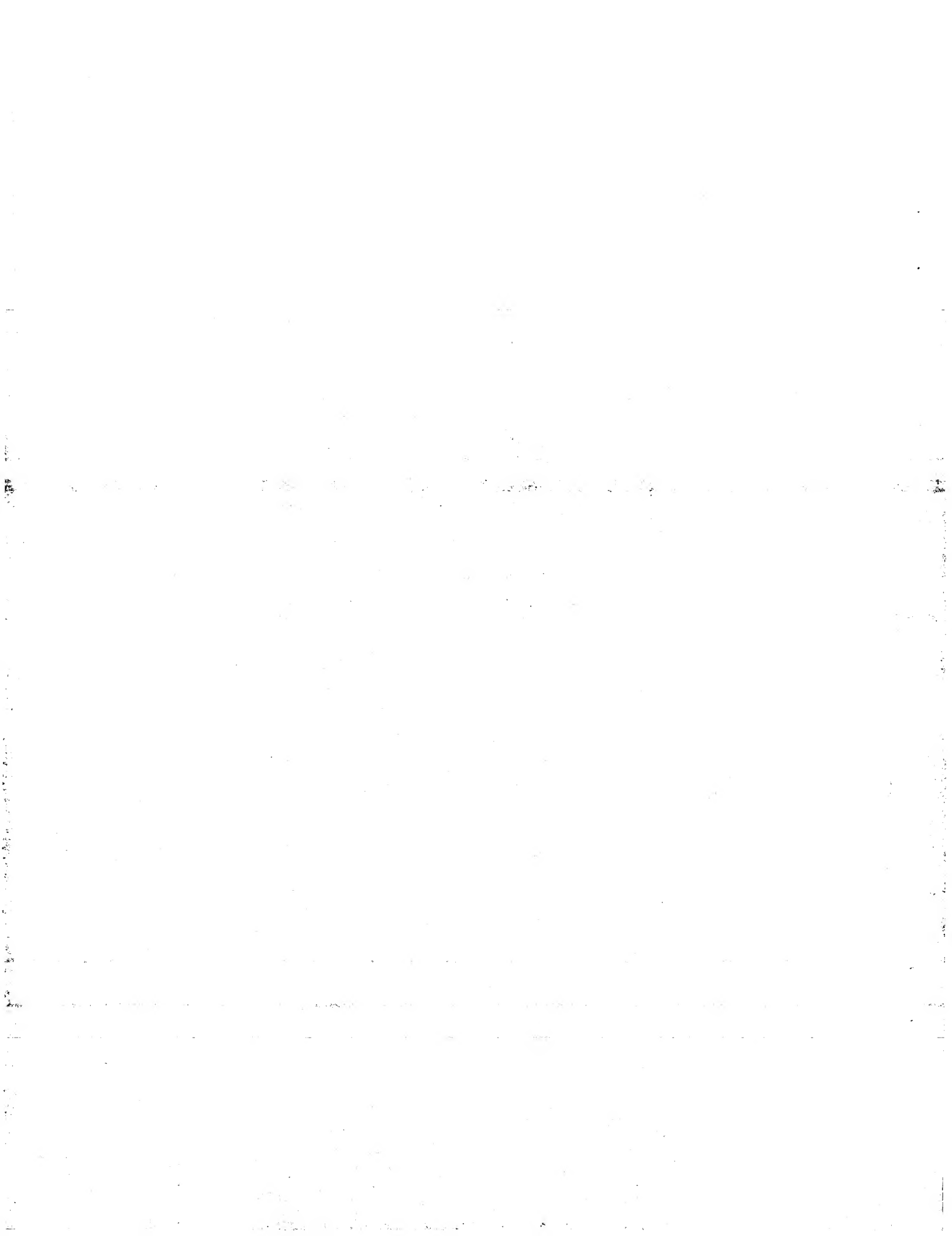




31/45

第 31 図





32/45

第 32 図

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	CuO (wt%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	粒度分布 ピーク値	備考
1	68.7	21.035	10.265	—	—	—	六方晶フェライト
2	68.7	21.035	10.265	5.00	5.00	1.0 $\mu$ m	六方晶フェライト
3	68.7	21.035	10.265	5.00	5.00	1.65 $\mu$ m	六方晶フェライト
4	68.7	21.035	10.265	5.00	5.00	3.3 $\mu$ m	六方晶フェライト

第 33 図

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	NiO (mol%)	CuO (mol%)	ZnO (mol%)	CoO (wt%)	備考
5	48.6	44.9	5.10	1.4	0.2	Ni CuZnフェライト

第 34 図

原料	(m <sup>2</sup> /g) 比表面積
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5
BaCO <sub>3</sub>	10.6
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12
CuO	6.7
NiO	5
MnO	19
ZnO	5.2
MgO	9.8



33/45

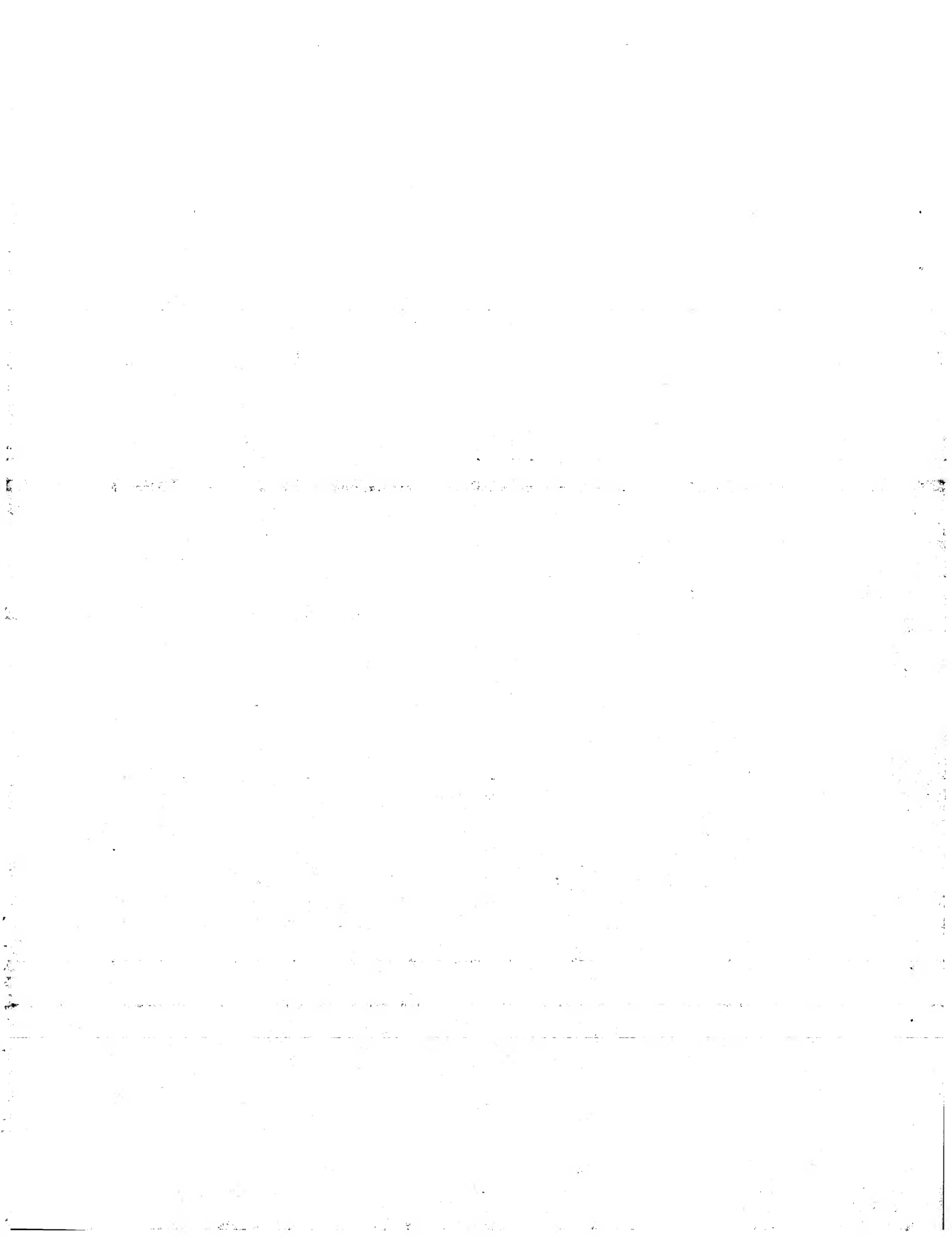
## 第 35 図

比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\mu$ (100MHz)	焼結密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	収縮率 (%)	平滑性	塗料化	備考
1	2.5	4.5	14	×	○	粗大粒子多く、シート性状悪
5	3.8	4.9	17.3	○	○	
10	3.7	5.18	18.46	○	○	
15	3.7	5.22	18.5	○	○	
20	3.7	5.24	18.6	○	○	
25	3.7	5.25	18.58	○	○	
35	3.7	5.23	18.8	○	×	塗料ゲル化



第 36 図

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	NiO (mol%)	MnO (mol%)	ZnO (mol%)	MgO (mol%)	CuO (wt%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	備考
6	68.7	21.035	10.162	0.103	—	—	—	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を NiOで置換
7	68.7	21.035	9.752	0.513	—	—	—	5.00	5.00	
8	68.7	21.035	7.699	2.566	—	—	—	5.00	5.00	
9	68.7	21.035	5.133	5.133	—	—	—	5.00	5.00	
10	68.7	21.035	10.162	—	0.103	—	—	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を MnOで置換
11	68.7	21.035	9.752	—	0.513	—	—	5.00	5.00	
12	68.7	21.035	7.699	—	2.566	—	—	5.00	5.00	
13	68.7	21.035	5.133	—	5.133	—	—	5.00	5.00	
14	68.7	21.035	10.162	—	—	0.103	—	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を ZnOで置換
15	68.7	21.035	9.752	—	—	0.513	—	5.00	5.00	
16	68.7	21.035	7.699	—	—	2.566	—	5.00	5.00	
17	68.7	21.035	5.133	—	—	5.133	—	5.00	5.00	
18	68.7	21.035	10.162	—	—	—	0.103	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を MgOで置換
19	68.7	21.035	9.752	—	—	—	0.513	5.00	5.00	
20	68.7	21.035	7.699	—	—	—	2.566	5.00	5.00	
21	68.7	21.035	5.133	—	—	—	5.133	5.00	5.00	





35/45

第 37 図

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	CuO (mol%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	CuO (wt%)	備考
22	68.7	21.035	9.752	0.513	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を CuOで5%置換
23	68.7	21.035	7.699	2.566	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を CuOで25%置換
24	68.7	21.035	5.133	5.133	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を CuOで50%置換
25	68.7	21.035	2.566	7.699	5.00	5.00	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の一部を CuOで75%置換

第 38 図

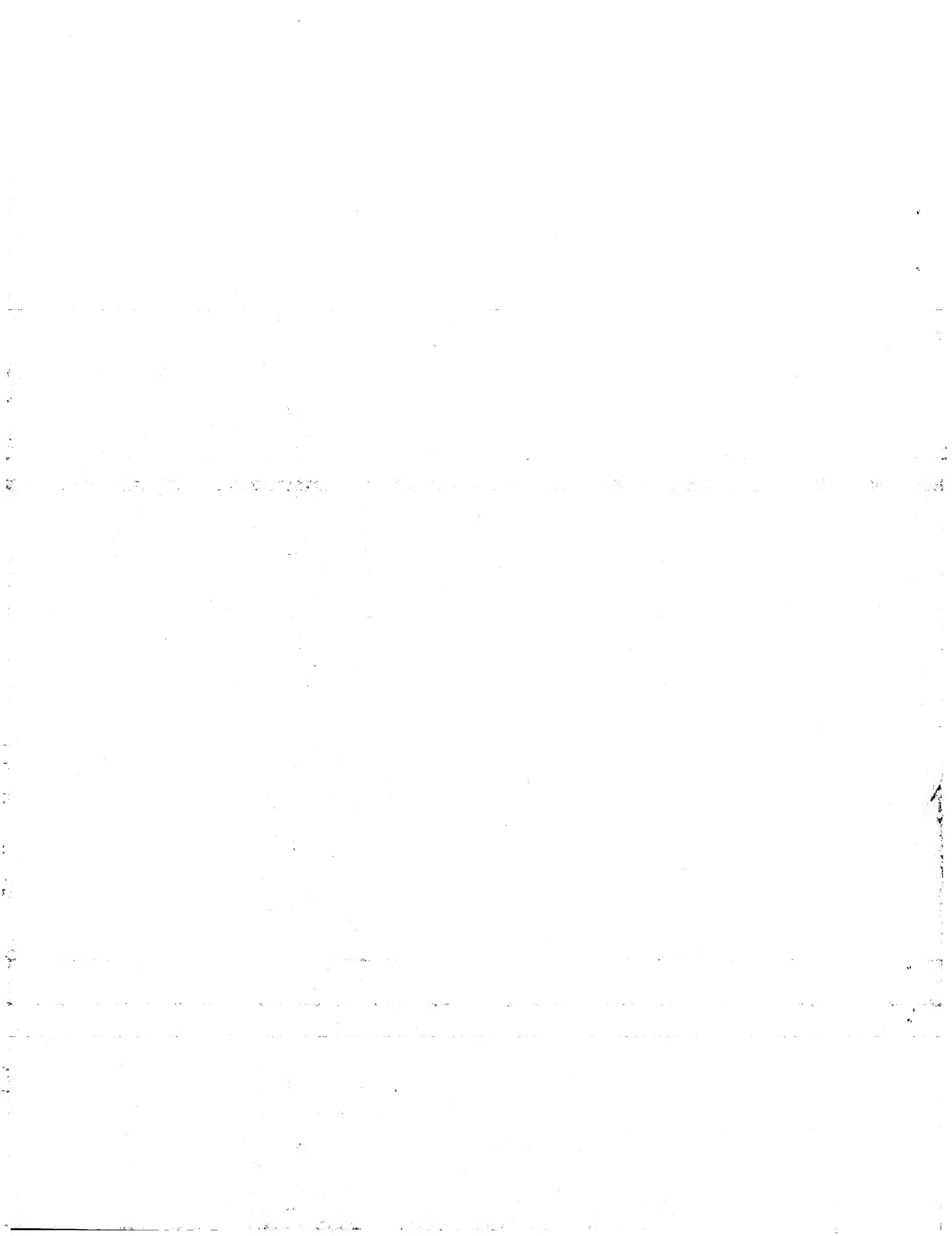
試料 No.	仮焼き温度 (°C)	焼結密度 (g/cm <sup>3</sup> )	収縮率 (%)	$\mu$ (500MHz)	$\epsilon$ (1MHz)
22	1200	5.06	15.46	1.77	40
	1250	5.24	17.96	3.61	38
23	1200	5.01	16.00	1.70	43
	1250	5.24	17.62	2.66	42
24	1200	5.10	16.35	1.80	43
	1250	5.23	17.73	2.03	43
25	1200	5.12	16.46	1.84	45
	1250	—	—	—	—



36/45

## 第 39 図

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	SrCO <sub>3</sub> (mol%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	CuO (wt%)	備考
26	68.7	20.614	10.162	0.421	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で2%置換
27	68.7	20.194	10.162	0.841	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で4%置換
28	68.7	19.352	10.162	1.683	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で8%置換
29	68.7	17.669	10.162	3.366	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で16%置換
30	68.7	16.828	10.162	4.207	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で20%置換
31	68.7	15.776	10.162	5.259	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で25%置換
32	68.7	13.673	10.162	7.362	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で35%置換
33	68.7	10.517	10.162	10.517	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で50%置換
34	68.7	5.259	10.162	15.776	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> の一部を SrCO <sub>3</sub> で75%置換
35	68.7	0	10.162	21.035	5.00	5.00	BaCO <sub>3</sub> をSrCO <sub>3</sub> で 100%置換



37/45

第 40 図

試料 No.	仮焼き温度 (°C)	焼結密度 (g/cm <sup>3</sup> )	収縮率 (%)	$\mu'$ (500MHz)	$\mu''$ (500MHz)
26	1300	5.23	17.04	2.00	0.034
27	1300	5.21	17.00	2.03	0.042
28	1300	5.17	17.00	2.05	0.051
29	1300	4.92	15.85	2.44	0.073
30	1250	4.83	15.38	3.80	0.137
31	1250	4.69	15.01	4.01	0.260
32	1250	3.76	9.74	3.70	0.190
33	1250	2.97	2.62	2.54	0.010
34	1250	2.99	0.85	2.12	0.010
35	1250	—	—	—	—



38/45

## 第 41 図

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	ガラスA (wt%)	ガラスB (wt%)	備 考
36	68.7	21.04	10.27	—	5.00	ガラスA: 硼珪酸亜鉛ガラス
37	68.7	21.04	10.27	5.00	—	ガラスB: 硼珪酸亜鉛ガラス

## 第 42 図

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CoO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O
ガラスA	10.38	44.55	35.65	2.13	—	—	—	7.07	0.19	0.04
ガラスB	17.4	10.4	51.5	—	3.50	4.2	13	—	—	—





## 第 43 図

39/45

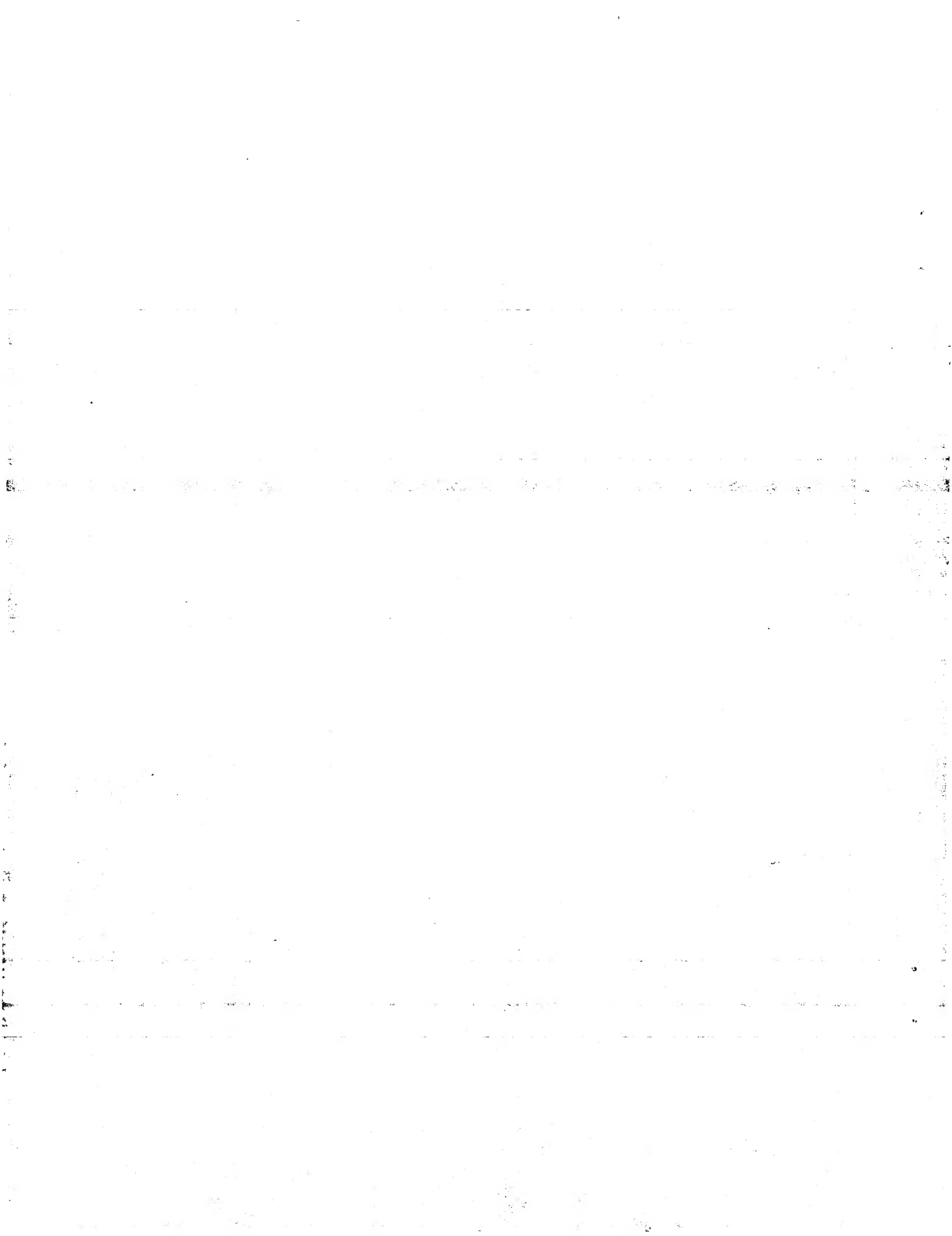
試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系ガラス(wt%)			硼珪酸 亜鉛 ガラス (wt%)	CuO (wt%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)
				助剤A	助剤B	助剤C			
38	68.7	21.035	10.265	3.00	—	—	—	—	—
39	68.7	21.035	10.265	5.00	—	—	—	—	—
40	68.7	21.035	10.265	7.00	—	—	—	—	—
41	68.7	21.035	10.265	9.00	—	—	—	—	—
42	68.7	21.035	10.265	—	3.00	—	—	—	—
43	68.7	21.035	10.265	—	5.00	—	—	—	—
44	68.7	21.035	10.265	—	7.00	—	—	—	—
45	68.7	21.035	10.265	—	—	3.00	—	—	—
46	68.7	21.035	10.265	—	—	5.00	—	—	—
47	68.7	21.035	10.265	—	—	7.00	—	—	—
48	68.7	21.035	10.265	—	—	—	3.00	—	—
49	68.7	21.035	10.265	—	—	—	5.00	—	—
50	68.7	21.035	10.265	—	—	—	7.00	—	—
51	68.7	21.035	10.265	—	—	—	—	3.00	—
52	68.7	21.035	10.265	—	—	—	—	5.00	—
53	68.7	21.035	10.265	—	—	—	—	7.00	—
54	68.7	21.035	10.265	—	—	—	—	—	5.00
55	68.7	21.035	10.265	—	—	—	—	—	10.00
56	68.7	21.035	10.265	—	—	—	—	5.00	5.00



40/45

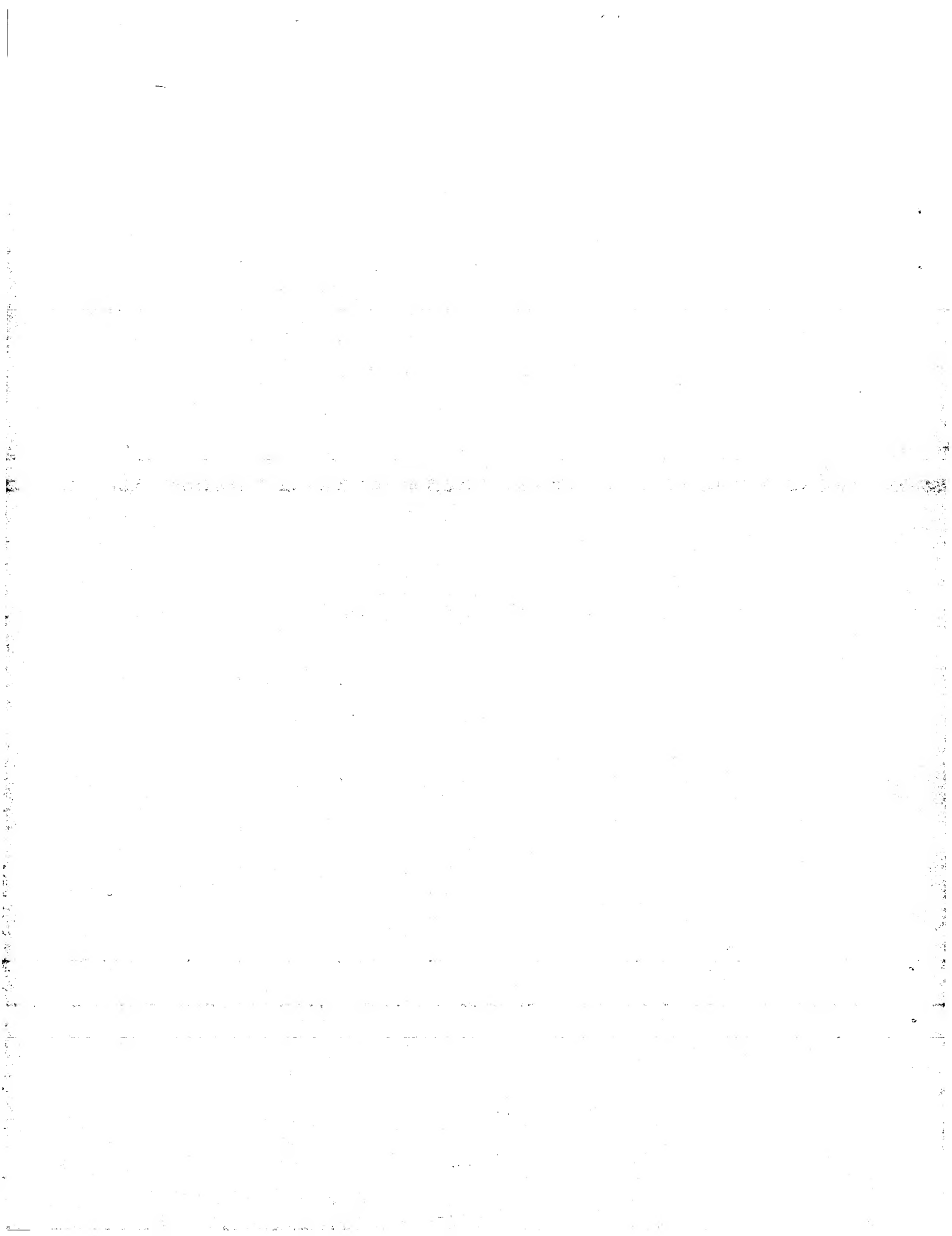
## 第 44 図

		(wt%)							
		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系ガラス	助剤A	83.83	13.75	—	1.94	—	—	—	—
	助剤B	49.51	19.68	27.51	2.4	0.12	—	—	—
	助剤C	39.89	19.57	37.3	2.32	0.16	—	—	—
硼珪酸亜鉛ガラス		—	44.55	35.65	10.38	2.13	7.07	0.19	0.04



## 第 45 図

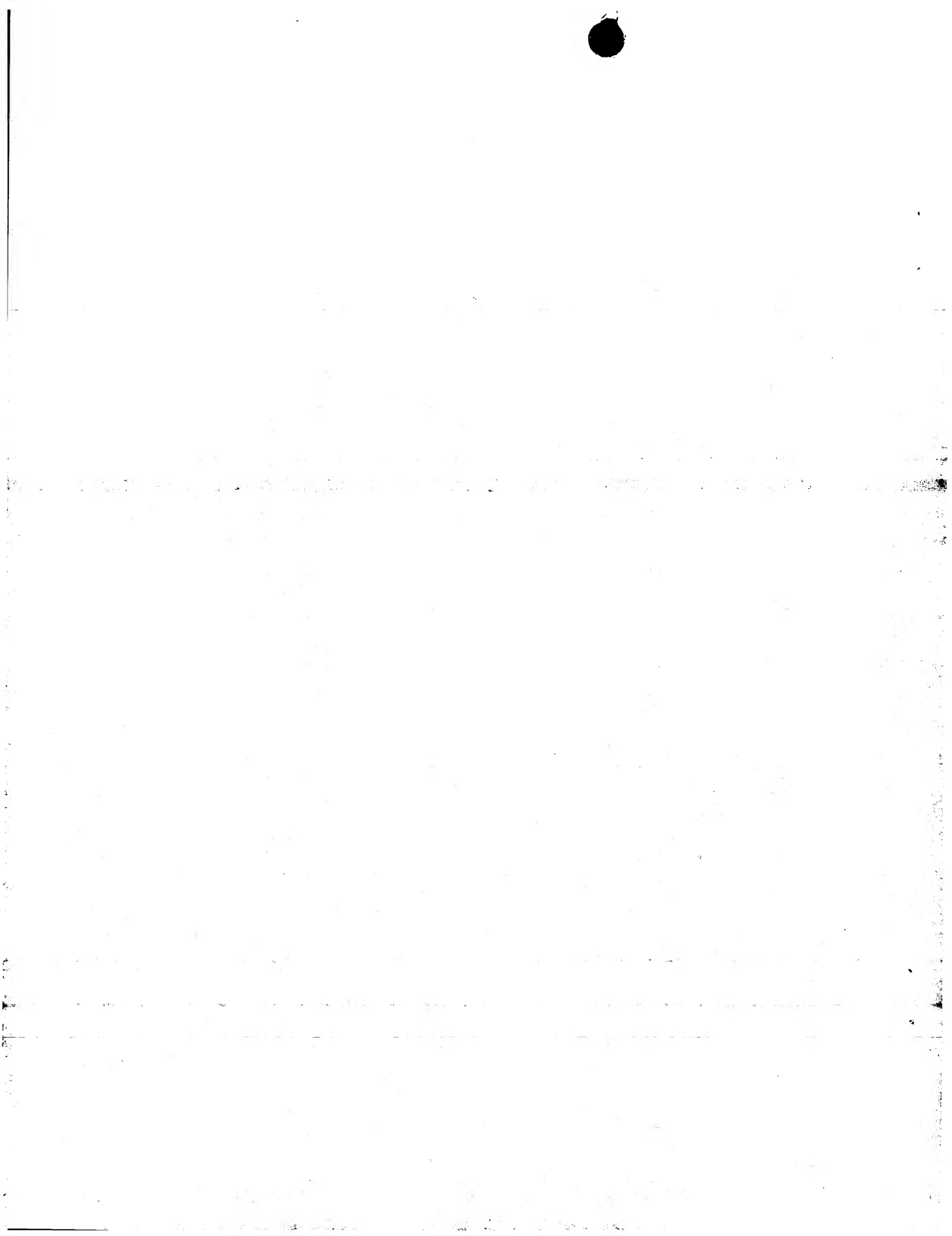
試料 No.	収縮率 (%)	焼結密度 (g/cm <sup>3</sup> )	添加物					仮焼き 温度 (℃)	焼成 温度(℃)
			Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系ガラス			硼珪酸 亜鉛ガラス	CuO		
			助剤A	助剤B	助剤C				
38	14.77	4.50	3wt%	—	—	—	—	1300	930
39	15.96	4.74	5wt%	—	—	—	—	1300	930
40	16.42	4.84	7wt%	—	—	—	—	1300	930
41	16.50	4.88	9wt%	—	—	—	—	1300	930
42	11.89	4.22	—	3wt%	—	—	—	1300	930
43	13.39	4.42	—	5wt%	—	—	—	1300	930
44	14.04	4.53	—	7wt%	—	—	—	1300	930
45	11.15	4.18	—	—	3wt%	—	—	1300	930
46	12.66	4.37	—	—	5wt%	—	—	1300	930
47	13.38	4.39	—	—	7wt%	—	—	1300	930
48	12.30	4.49	—	—	—	3wt%	—	1300	950
49	13.10	4.40	—	—	—	5wt%	—	1300	950
50	14.12	4.35	—	—	—	7wt%	—	1300	950



42/45

第 46 図

試料 No.	比抵抗 ( $M\Omega \cdot cm$ )	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系ガラス(wt%)			CuO (wt%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)
		助剤A	助剤B	助剤C		
38	360	3.00	—	—	—	—
39	770	5.00	—	—	—	—
40	940	7.00	—	—	—	—
41	840	9.00	—	—	—	—
42	75	—	3.00	—	—	—
43	310	—	5.00	—	—	—
44	910	—	7.00	—	—	—
45	51	—	—	3.00	—	—
46	140	—	—	5.00	—	—
47	310	—	—	7.00	—	—
51	51	—	—	—	3.00	—
52	37	—	—	—	5.00	—
53	18	—	—	—	7.00	—
54	21	—	—	—	—	5.00
55	18	—	—	—	—	10.00
56	24	—	—	—	5.00	5.00





第 47 図

試料 No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	BaCO <sub>3</sub> (mol%)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mol%)	添加物			備考
				Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系 ガラス (wt%)	CuO (wt%)	硼珪酸亜鉛 ガラス (wt%)	
38	68.7	21.035	10.265	3.00	—	—	助剤A
39	68.7	21.035	10.265	5.00	—	—	
40	68.7	21.035	10.265	7.00	—	—	
57	68.7	21.035	10.265	3.00	3.00	—	
58	68.7	21.035	10.265	5.00	5.00	—	
59	68.7	21.035	10.265	7.00	7.00	—	
42	68.7	21.035	10.265	3.00	—	—	助剤B
43	68.7	21.035	10.265	5.00	—	—	
44	68.7	21.035	10.265	7.00	—	—	
60	68.7	21.035	10.265	3.00	3.00	—	
61	68.7	21.035	10.265	5.00	5.00	—	
62	68.7	21.035	10.265	7.00	7.00	—	
45	68.7	21.035	10.265	3.00	—	—	助剤C
46	68.7	21.035	10.265	5.00	—	—	
47	68.7	21.035	10.265	7.00	—	—	
63	68.7	21.035	10.265	3.00	3.00	—	
64	68.7	21.035	10.265	5.00	5.00	—	
65	68.7	21.035	10.265	7.00	7.00	—	
48	68.7	21.035	10.265	—	—	3.00	比較例
49	68.7	21.035	10.265	—	—	5.00	
50	68.7	21.035	10.265	—	—	7.00	



## 第 48 図

試料 No.	収縮率 (%)	焼結密度 (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu'$ (500MHz)	$\mu''$ (500MHz)	添加物			
					CuO (wt%)	助剤A (wt%)	助剤B (wt%)	助剤C (wt%)
38	14.77	4.50	2.67	0.05	—	3.00	—	—
39	15.96	4.74	2.52	0.04	—	5.00	—	—
40	16.42	4.84	2.25	0.03	—	7.00	—	—
57	15.92	4.77	3.12	0.08	3.00	3.00	—	—
58	16.77	4.92	3.08	0.08	5.00	5.00	—	—
59	16.69	4.91	1.92	0.03	7.00	7.00	—	—
42	11.89	4.22	3.37	0.03	—	—	3.00	—
43	13.39	4.42	3.60	0.04	—	—	5.00	—
44	14.04	4.53	3.37	0.04	—	—	7.00	—
60	14.12	4.52	3.47	0.15	3.00	—	3.00	—
61	15.81	4.79	3.80	0.39	5.00	—	5.00	—
62	16.31	4.87	2.72	0.17	7.00	—	7.00	—
45	11.15	4.18	3.46	0.02	—	—	—	3.00
46	12.66	4.37	3.81	0.09	—	—	—	5.00
47	13.38	4.39	3.43	0.07	—	—	—	7.00
63	13.50	4.46	3.55	0.18	3.00	—	—	3.00
64	15.23	4.70	3.88	0.42	5.00	—	—	5.00
65	15.54	4.73	2.88	0.223	7.00	—	—	7.00



45/45

## 第 49 図

試料 No.	誘電率 $\epsilon$	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系ガラス (wt%)			CuO (wt%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)
		助剤A	助剤B	助剤C		
38	27	3.00	—	—	—	—
39	30	5.00	—	—	—	—
40	28	7.00	—	—	—	—
57	31	3.00	—	—	3.00	—
58	31	5.00	—	—	5.00	—
59	30	7.00	—	—	7.00	—
42	22	—	3.00		—	—
43	25	—	5.00		—	—
44	23	—	7.00		—	—
60	26	—	3.00		3.00	—
61	27	—	5.00		5.00	—
62	27	—	7.00		7.00	—
45	21	—	—	3.00	—	—
46	24	—	—	5.00	—	—
47	24	—	—	7.00	—	—
63	25	—	—	3.00	3.00	—
64	26	—	—	5.00	5.00	—
65	26	—	—	7.00	7.00	—
56	40	—	—	—	5.00	5.00



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01F1/34, C04B35/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01F1/34-1/36, C04B35/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-167703 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 24 June, 1997 (24.07.97), Claims (Family: none)	1-4, 6 10, 11 14
Y	JP 8-259236 A (Tetsugen K.K.), 08 October, 1996 (08.10.96), Par. No. [0004] (Family: none)	6, 16 17
A	JP 6-20823 A (Tokin Corporation), 28 January, 1994 (28.01.94) (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
31 July, 2001 (31.07.01)

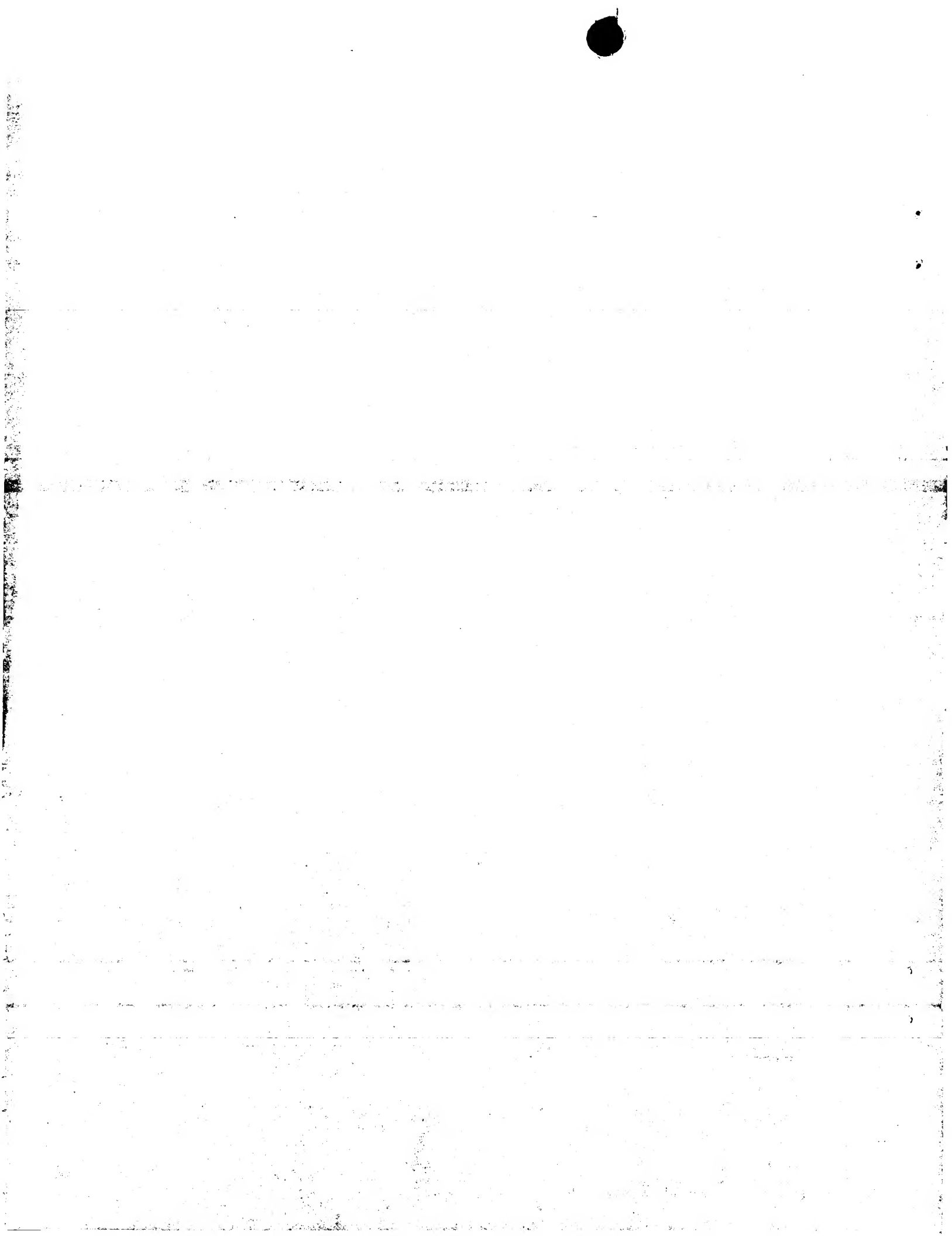
Date of mailing of the international search report  
07 August, 2001 (07.08.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.





## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01F1/34, C04B35/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01F1/34-1/36, C04B35/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-167703 A (松下電器株式会社), 24. 6月. 1997 (24. 06. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 6 10, 11 14
Y	JP 8-259236 A (株式会社鐵原), 8. 10月. 1996 (08. 10. 96), 段落【0004】 (ファミリーなし)	6, 16 17
A	JP 6-20823 A (株式会社トーキン), 28. 1月. 1994 (28. 01. 94) (ファミリーなし)	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 07. 01

国際調査報告の発送日

07.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 朋広

5R

8935

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

